Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
Химический факультет

кафедра высокомолекулярных соединений

М.Б.ЛАЧИНОВ, Е.В.ЧЕРНИКОВА

Утверждено
учебно-методической комиссией
кафедры высокомолекулярных соединений

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ К ПРАКТИЧЕСКИМ
РАБОТАМ ПО СИНТЕЗУ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(часть 1)

Под редакцией
проф. д.х.н В.П.Шибаева

МОСКВА -2002

"Методические разработки к практическим работам по синтезу полимеров" предназначены для внутреннего пользования в общем практикуме по высокомолекулярным соединениям на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова. Разработки содержат методические указания для выполнения студентами практических работ в разделе синтеза полимеров и состоят из 2 частей. Экспериментальным работам (часть 2) предшествует теоретический раздел (часть 1), в котором содержатся основные сведения, необходимые для выполнения работ.

ОГЛАВЛЕНИЕ

стр

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Полимеризация

I. Введение......5

II. Термодинамика полимеризации......6

III. Радикальная полимеризация......9

1. Инициирование радикальной полимеризации......9

2. Рост цепи......I2

3. Обрыв цепи......13

4. Передача цепи......14

5. Кинетика радикальной полимеризации......16

6. Степень полимеризации......18

7. Молекулярно-массовое распределение (ММР) продуктов радикальной полимеризации......19

IV. Радикальная сополимеризация......22

V. Ионная полимеризация......26

1. Анионная полимеризация......27

2. Катионная полимеризация......29

3. Ионная сополимеризаця......32

VI. Стереорегулирование при радикальной и ионной полимеризации......33

VII. Способы проведения полимеризации......41

1. Полимеризация в блоке......41

2. Полимеризация в растворе......42

3. Полимеризация в эмульсии......42

4. Полимеризация в суспензии......43

Поликонденсация

I. Введение......44

II. Разновидности поликонденсации......45

III. Термодинамические аспекты поликонденсации......46

IV. Кинетика поликонденсации......48

1. Линейная поликонденсация......48

2. Совместная поликонденсация......53

3. Трехмерная поликонденсация......54

V. Побочные реакции при поликонденсации..55
VI. Способы проведения поликонденсации..56
Список дополнительной литературы..58

<u>СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ.</u>

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Синтез высокомолекулярных соединений осуществляют путем реакций *полимеризации* или *поликонденсации*.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

I. ВВЕДЕНИЕ

<u>Полимеризация это процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором рост каждой макромолекулы (молекулярной цепи) происходит в результате последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) к активному центру, локализованному на её конце, согласно схеме</u>:

$$\sim M_iM^* + M \rightarrow \sim M_{i+1}M^* \quad \text{и т.д.}$$

где **~M$_i$** — цепь длиной в *i* звеньев, **M*** — активный центр, **M** — молекула мономера. По числу участвующих в полимеризации мономеров различают гомополимеризацию (один мономер) и сополимеризацию (два или более мономеров). Для возможности участия мономеров в реакциях роста необходимо, чтобы их молекулы содержали либо кратные связи (C=C, C≡C, C=O, C≡N и др.), либо циклы, раскрывающиеся при росте полимерных цепей.

Из данного определения следует, что обязательными для полимеризации являются элементарные стадии инициирования и роста цепи. Инициирование – это превращение небольшой доли молекул мономера в активные центры, способные присоединять к себе новые молекулы мономера. С этой целью в систему вводят инициаторы ***I*** (катализаторы) полимеризации. Иногда реакционную систему подвергают действию ионизирующего облучения или света, что также приводит к образованию активных центров:

$$I \xrightarrow{k_{рас}} A^*$$

$$A^* + M \xrightarrow{k_{ин}} M_1^*$$

где $k_{рас}$ и $k_{ин,}$ константы скоростей реакций распада инициатора и, собственно, инициирования. В зависимости от химической природы активных центров, участвующих в образовании молекулярных цепей (радикал или ион), различают

радикальную и ионную полимеризации.

Элементарная стадия роста цепи состоит из ряда многократно повторяющихся реакций присоединения молекул мономера к полученному в результате инициирования активному центру:

$$\mathbf{M_1^* + M \xrightarrow{k_p} \sim M_2^*}$$

$$\mathbf{\sim M_2^* + M \xrightarrow{k_p} \sim M_3^*}$$

……………………

$$\mathbf{\sim M_i^* + M \xrightarrow{k_p} \sim M_{i+1}^*}$$

II. ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Реакция роста цепи обратима, наряду с присоединением мономера к активному центру может происходить и его отщепление-деполимеризация:

$$\mathbf{\sim M_i\, M + M^* \underset{k_d}{\overset{k_p}{\rightleftharpoons}} \sim M_{i+1}\, M^*}$$

В равновесии с активными центрами всегда остается некоторое количество мономера, равновесная концентрация которого определяется термодинамическими характеристиками системы и поэтому не зависит от механизма процесса.

Термодинамическая возможность полимеризации, как и любой химической реакции, определяется условием:

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S < 0 \qquad (1)$$

Изменение изобарно-изотермического потенциала реакции связано с константой ее равновесия ($K_{рав}$) уравнением:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT\ln K_{рав} \qquad (2)$$

где ΔG^o представляет собой разность изобарно-изотермических потенциалов мономера и полимера в стандартных состояниях (для мономера — это жидкость или одномолярный раствор, для полимера — это аморфный или слабокристаллический полимер, либо его одномолярный раствор в расчете на повторяющееся звено полимера).

При равновесии $\Delta G = 0$, следовательно

$$\Delta G^o = -RT\ln K_{рав} \qquad (3)$$

Кинетическим условием равновесия является равенство скоростей роста и деполимеризации цепи. Константа полимеризационно-деполимеризационного равновесия ($K_{рав}=k_p/k_д$) при достаточно 6ольшом молекулярном весе образующегося

полимера ($\overline{P}_n \gg 1$, $\overline{P}_n$ - степень полимеризации) зависит только от равновесной концентрации мономера:

$$K_{рав}=1/[M]_{рав} \tag{4}$$

Из уравнений (3) и (4) получаем:

$$\Delta G^o = RT\ ln\ [M]_{рав} \quad \text{или}$$

$$\Delta H^o - T\ \Delta S^o = RT\ ln\ [M]_{рав}$$

откуда следует, что

$$T_{рав} = \frac{\Delta H^o}{\Delta S^o + Rln[M]_{рав}} \tag{5а}$$

$$\text{или } ln[M]_{рав} = \frac{\Delta H^o}{RT_{рав}} - \frac{\Delta S^o}{R} \tag{5б}$$

Из уравнений (5) следует однозначная связь между $T_{рав}$ и $[M]_{рав}$: при данной температуре полимеризация идет только при концентрациях мономера превышающих равновесную концентрацию, определяемую из уравнения (5б). В то же время для раствора мономера любой концентрации из уравнения (5а) можно найти такую температуру, при которой полимеризация не будет идти, так как скорость роста и деполимеризации при этих условиях равны.

Как следует из уравнения (1) термодинамическая возможность осуществления полимеризации определяется изменением как энтальпии, так и энтропии системы, причем вклад энтропийного члена будет изменяться с температурой реакции.

При полимеризации по кратным связям энтропия системы всегда уменьшается, т.е. процесс по энтропийным соображениям невыгоден. Расчеты и измерения энтропии для полимеризации большинства виниловых мономеров показывают, что ΔS^o составляет –100 - –120 Дж/К·моль. Слабая зависимость ΔS^o от природы мономера связана с тем, что основной вклад в ΔS^o вносит потеря поступательных степеней свободы молекул мономеров. Напротив, ΔH^o изменяется в зависимости от химического строения мономера в довольно широких пределах ($\Delta Q^o = -\Delta H^o$ варьируется от нескольких кДж/моль до 100 кДж/моль), что обусловлено различием природы кратной связи и ее заместителей. Отрицательные значения ΔH^o свидетельствуют о том, что полимеризация выгодна с точки зрения энтальпийного фактора. При обычных температурах порядка 25°С полимеризация термодинамически разрешима для мономеров, тепловой эффект которых превышает 40 кДж/моль. Это условие соблюдается для большинства виниловых мономеров. Однако, при полимеризации по

C=O связи тепловые эффекты ниже 40 кДж/моль. Поэтому условие $\Delta G<0$ соблюдается только при достаточно низких температурах, когда $/T\,\Delta S^o\,/<\,/\Delta H^o/$.

Известны мономеры, для которых при полимеризации происходит увеличение энтропии. Такое изменение ΔS^o характерно для некоторых ненапряженных циклов. Причем, поскольку полимеризация оказывается выгодной с энтропийной точки зрения, она может протекать даже при отрицательных тепловых эффектах (полимеризация циклов S_8 и Se_8 с образованием линейных полимеров).

Для определения влияния температуры на равновесную концентрацию мономера в системе представим уравнение (5б) в следующем виде:

$$[M]_{рав} = exp(\,\Delta H^o\,/RT_{рав})/exp(\Delta S^o\,/R) \qquad (6)$$

Из этого выражения следует, что характер изменения $[M]_{рав}$ с температурой определяется только знаком теплового эффекта полимеризации и не зависит от знака изменения энтропии полимеризации. В случае $\Delta H°<0$, что характерно для виниловых мономеров, концентрация мономера в равновесии с полимером увеличивается с ростом температуры реакции. Верхний предел увеличения $[M]_{рав}$ ограничен концентрацией мономера в массе. Это означает, что для мономеров с $\Delta H°<0$ существует верхняя предельная температура — $T_{в.пр}$, выше которой полимеризация термодинамически невозможна даже для мономера в чистом виде. Напротив, при условии, что $\Delta H^o>0$, $[M]_{рав}$ увеличивается при уменьшении температуры реакции. Следовательно, для мономеров с отрицательным тепловым эффектом существует нижняя предельная температура — $T_{н.пр}$, ниже которой полимеризация термодинамически запрещена. Температурные зависимости химического потенциала мономера и его полимера для обоих случаев предельных температур приведены на рис.1(а, б). Случаи, когда эти зависимости не пересекаются, известны, но они не представляют практического интереса.

Таблица 1. Параметры полимеризационно-деполимеризационного равновесия некоторых мономеров.

Мономер	**–ΔH° (кдж/моль)**	**$[M]_{рав}$ (25 C) (моль/л)**	**$T_{в.пр}$, °C**
Винилацетат	88.0	$1*10^{-9}$	-
Стирол	69.0	$1*10^{-6}$	310
Метилметакрилат	57.0	$1*10^{-3}$	220
α-Метилстирол	34.3	2.2	61

Значения $T_{в.пр.}$ и других параметров полимеризационно-деполимеризационного равновесия ряда мономеров представлены в следующей таблице, более подробные данные можно найти в справочной литературе.

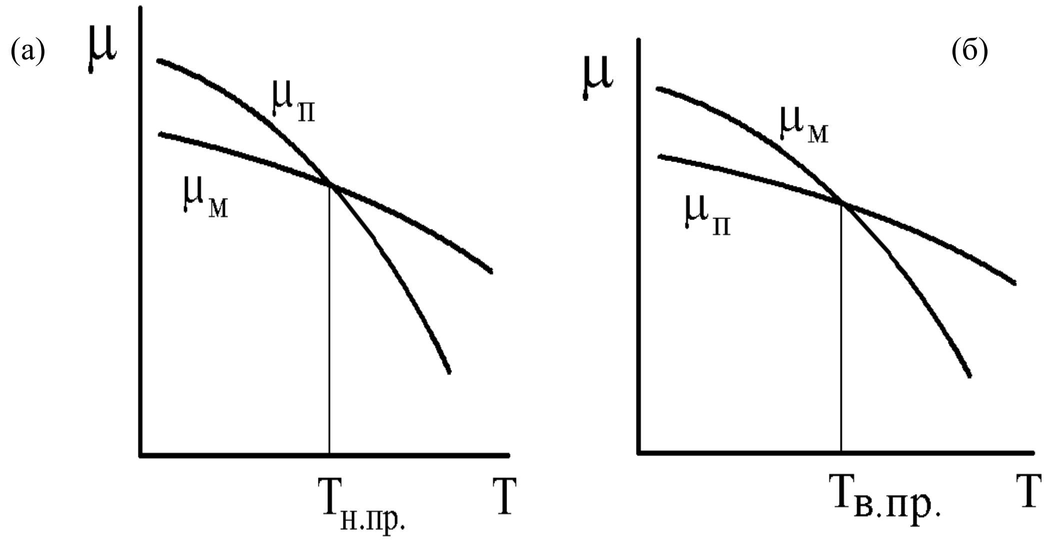


Рис.1. Нижняя (а) и верхняя (б) предельные температуры полимеризации.

III. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Радикальная полимеризация всегда протекает по цепному механизму. Функции активных промежуточных продуктов при радикальной полимеризации выполняют свободные радикалы. К числу распространенных мономеров, вступающих в радикальную полимеризацию, относятся: этилен, винилхдорид, винилацетат, винилиденхлорид, тетрафторэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, метилакрилат, метилметакрилат, стирол, бутадиен, хлоропрен и др. Радикальная полимеризация обычно включает несколько химических стадий: инициирование, рост цепи, обрыв цепи и передачу цепи. Непременными стадиями являются инициирование и рост цепи.

1. *Инициирование радикальной полимеризации* состоит в создании в реакционной системе свободных радикалов, способных начать реакционные цепи. Наиболее распространенный метод основан на осуществлении в среде мономера термического гомолитического распада нестойких веществ - инициаторов. В качестве инициаторов широко используют различные типы перекисей: алкилперекиси (перекись трет-бутила), гидроперекиси (гидроперекись кумола), перэфиры (трет-бутилпербензоат), ацилперекиси (перекись бензоила) и др. Перекиси при нагревании распадаются следующим образом (на примере перекиси бензоила):

$$\mathbf{Ph\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}O\text{-}C(O)\text{-}Ph \rightarrow 2Ph\text{-}C(O)\text{-}O^{\cdot} \rightarrow 2\ Ph^{\cdot} + 2\ CO_2\uparrow}$$

Кроме перекисей в качестве инициаторов широко используют азосоединения, среди которых наибольшее распространение получил 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил (АИБН):

$$\mathbf{CH_3\text{-}C(CH_3)(CN)\text{-}N{=}N\text{-}C(CH_3)(CN)\text{-}CH_3 \xrightarrow{\Delta} 2CH_3\text{-}\dot{C}(CH_3)(CN) + N_2\uparrow}$$

Инициаторы радикальной полимеризации обычно не отличаются селективным действием по отношения к разным мономерам, поэтому выбор инициатора чаще всего обусловливается температурой, при которой в каждом конкретном случае может быть достигнута желаемая скорость генерирования свободных радикалов. Так, АИБН применяют при 50—70°C, перекись бензоила при 80—95°C, а перекись трет-бутила при 120—140°C. Энергия активации инициирования обычно близка к энергии связи, разрывающейся при распаде инициаторов, и колеблется в пределах 105—175 кДж/моль. Радикал, образующийся при распаде молекулы инициатора, присоединяется к двойной связи мономера и начинает реакционную цепь:

$$\mathbf{R}^{\bullet} + CH_2 = CHX \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}HX$$

Полимеризацию при высоких температурах можно вызвать и без введения в систему специальных инициаторов. В этом случае образование радикалов происходит, как правило, вследствие разложения небольших количеств перекисных примесей, которые часто образуются при взаимодействии мономера с кислородом воздуха, или других случайных примесей. Возможность термического самоинициирования доказана только для ограниченного круга мономеров (стирола и некоторых его производных, метилметакрилата и ряда др.).

Для радикальной полимеризации при комнатной или пониженной температурах может быть использовано окислительно-восстановительное инициирование. Реакцию окислительно-воссстановительного инициирования проводят в среде мономера. Полимеризацию в этом случае вызывают свободные радикалы, образующиеся в качестве промежуточных продуктов. Можно подобрать пары окислитель-восстановитель, растворимые в воде (пероксид водорода – сульфат двухвалентного железа: персульфат натрия - тиосульфат натрия и др.) или в органических растворителях (органические пероксиды - амины; органические пероксиды - органические соли двухвалентного железа и др.). В соответствии с этим радикальную

полимеризацию можно инициировать как в водных, так и в органических средах. Типичный пример окислительно-восстановительной реакции в водной среде – взаимодействие пероксида водорода с ионами двухвалентного железа:

$$\mathbf{Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\cdot}}$$

Радикал $\mathbf{OH^{\cdot}}$, присоединяясь к молекуле мономера, инициирует радикальную полимеризацию. Примером окислительно-восстановительной реакции, инициирующей радикальную полимеризацию в органической среде, может служить реакция пероксида бензоила с метиланилином:

$$\mathbf{CH_3\text{-}\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle C_6H_5}{N}H + C_6H_5\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}O\text{-}C(O)\text{-}C_6H_5 \longrightarrow}$$

$$\mathbf{\longrightarrow C_6H_5C(O)\text{-}\dot{O} + CH_3\text{-}\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle C_6H_5}{\dot{N}} + C_6H_5COOH}$$

В лабораторной практике часто используют фотохимическое инициирование, которое основано на образовании свободных радикалов в результате гомолитического разрыва химических связей при поглощении квантов инициирующего облучения либо молекулами мономера, либо специально введенными фотоинициаторами или фотосенсибилизаторами.

Радикальная полимеризация может быть также вызвана действием излучений высокой энергии (γ-лучами, быстрыми электронами, α-частицами, нейтронами и др.). Этот способ инициирования называется радиационно-химическим. Энергия активации фотохимического и радиационно-химического инициирования близка к нулю. Особенностью двух последних способов инициирования является возможность мгновенного включения и выключения облучающего излучения, что важно при некоторых исследовательских работах.

2. *Рост цепи* осуществляется последовательным присоединением молекул мономера к радикалам, возникающим в результате инициирования, например:

$$\mathbf{Ph\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}HX + CH_2 = CHX \xrightarrow{k_p}}$$

$$\mathbf{Ph\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CHX\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}HX} \text{ и далее}$$

$$\mathbf{Ph\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CHX\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}HX + CH_2 = CHX \xrightarrow{k_p}}$$

$$\mathbf{Ph\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CHX\text{-}CH_2\text{-}CHX\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}HX\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}HX}$$

$$\mathbf{Ph\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}CHX)_n\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}HX + CH_2 = CHX \xrightarrow{k_p}}$$

$$\mathbf{Ph\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}CHX)_{n+1}\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}HX} \text{ и т.д.}$$

где k_p - константа скорости роста цепи. Развитие кинетической цепи сопровождается образованием материальной цепи макрорадикала. Энергия активации реакций роста цепи лежит в пределах 10-40 кДж/моль.

Константы скорости и энергия активации ($E_{ак}$) реакции роста цепи в первую очередь зависят от природы мономера. Растворители, не склонные к специфическим взаимодействиям с молекулами мономера и растущими радикалами, не влияют на реакцию роста радикальной полимеризации.

Методы квантовой химии позволяют рассчитать распределение электронной плотности в молекулах мономеров и соответствующих им радикалах роста, что позволяет прогнозировать их поведение в реакциях роста радикальной гомо- и сополимеризации. Однако, на практике часто используют полуэмпирическое правило Эванса-Поляни-Семенова, согласно которому энергия активации связана с тепловым эффектом элементарной реакции (ΔQ) соотношением: $E_{ак} = A - \alpha\Delta Q$, где A и α - постоянные величины для гомологических рядов. Последнее уравнение также позволяет во многих случаях оценить $E_{ак}$ и предсказать ее изменение в ряду однотипных мономеров.

Энергия активации присоединения мономера к радикалу тем ниже, т.е. мономер тем активнее, чем выше энергия сопряжения в радикале, который получается в результате присоединения этого мономера к исходному радикалу. Наоборот, энергия активации присоединения радикала к двойной связи тем ниже, т.е. реакционная способность радикала тем выше, чем ниже его энергия сопряжения. Таким образом, реакционные способности в ряду мономеров и соответствующих им радикалов изменяются антибатно. Например, способность в ряду виниловых мономеров с заместителями:

$-C_6H_5$, $-CH{=}CH_2$, $-COCH_3$, -CN, -COOR, -R, $-OCOCH_3$, -OR (где **R** – алкил)

уменьшается слева направо. Реакционная способность соответствующих радикалов уменьшается справа налево. При этом *чем выше реакционная способность мономера*, тем выше энергия активации реакции роста цепи, т.е. *ниже скорость его радикальной полимеризации*.

В приведенном кратком качественном рассмотрении не учтены полярные и пространственные эффекты, которые в ряде случаев оказывают существенное влияние

на энергии активации радикальных процессов. Теория, рассматривающая реакционную способность мономеров и радикалов только с учетом энергий сопряжения и не учитывающая полярных и пространственных эффектов, называется **теорией идеальной радикальной реакционной способности.**

3.*Обрыв цепи* приводит к ограничению кинетических и материальных цепей. При этом происходит исчезновение в системе активных радикалов или их замена малоактивными радикалами, неспособными присоединять молекулы мономера. Обрыв цепи при радикальной полимеризации в основном происходит при взаимодействии двух растущих радикалов в результате их рекомбинации:

$$\sim\dot{C}H_2\text{-}CHX + \sim\dot{C}H_2\text{-}CHX \rightarrow \sim CH_2\text{-}CHX - CHX\text{-}CH_2\sim$$

или диспропорционирования:

$$\sim\dot{C}H_2\text{-}CHX + \sim\dot{C}H_2\text{-}CHX \rightarrow \sim CH_2\text{-}CH_2X + \sim CH = CHX$$

Реакция обрыва цепи протекает в три этапа: первый включает поступательную диффузию макрорадикалов с образованием объединенного клубка, второй — взаимное сближение активных концевых звеньев за счет сегментальной диффузии внутри объединенного клубка и третий — непосредственное химическое взаимодействие реакционных центров с образованием "мертвых" макромолекул. Энергия активации обрыва не превышает 6 кДж/моль и в основном определяется энергией активации взаимной диффузии радикалов.

Обрыв цепи может, вообще говоря, произойти при любой длине растущего макрорадикала. Поэтому при полимеризации образуются макромолекулы разной длины (степени полимеризации). В этом причина полимолекулярности синтетических полимеров, которая описывается соответствующим молекулярно-массовым распределением (ММР).

Цепи обрываются также при взаимодействии радикалов с ингибиторами. Ингибиторами могут быть малоактивные стабильные свободные радикалы, например, дифенилпикрилгидразил, N-оксидные радикалы, которые сами не инициируют полимеризацию, но способны рекомбинировать или диспропорционировать с растущими радикалами. Другой, тип ингибиторов - это вещества, молекулы которых, взаимодействуя с активными радикалами, насыщают их свободные валентности, а сами превращаются в малоактивные радикалы. К числу последних относятся хиноны (например, бензохинон, дурохинон), ароматические ди- и тринитросоединения (динитробензол, тринитробензол), молекулярный кислород, сера и др. Ингибиторами

служат также соединения металлов переменной валентности (соли трехвалентного железа, двухвалентной меди и др.), которые обрывают растущие цепи за счет окислительно-восстановительных реакций. Часто ингибитор вводят в мономер для предотвращения его преждевременной полимеризации. Поэтому перед полимеризацией каждый мономер необходимо тщательно очищать от примесей и добавленного ингибитора**.**

4. *Передача цепи* также приводит к ограничению материальных цепей при полимеризации. Реакции передачи цепи весьма характерны для радикальной полимеризации. Сущность этих реакций состоит в отрыве растущим радикалом атома или группы атомов от какой-либо молекулы (передатчика цепи). В результате радикал превращается в валентнонасыщенную молекулу и образуется новый радикал, способный к продолжению кинетической цепи. Таким образом, при реакциях передачи материальная цепь обрывается, а кинетическая нет.

Передача цепи может осуществляться через молекулы мономера. Например, в случае винилацетата:

$$\mathbf{R^{\bullet} + CH_2{=}CH{-}OCOCH_3 \xrightarrow{k_M} RH + CH_2{=}CH{-}OCO\dot{C}H_2}$$

где k_M константа скорости передачи на мономер. При этом активный радикал вместо того, чтобы присоединяться по двойной связи молекулы винилацетата, может оторвать один из атомов водорода ацетильной групп, насыщая свою свободную валентность и превращая молекулу мономера в мономерный радикал. Последний может реагировать с другой молекулой мономера, начиная рост новой макромолекулы.

При полимеризации аллиловых мономеров реакция передачи цепи на мономер с отрывом подвижного атома Н в положении к двойной связи приводит к образованию резонансно-стабилизированного, неактивного аллильного радикала:.

$$\mathbf{\sim CH_2 - \dot{C}H - CH_2X + CH_2 - CH - CH_2X \longrightarrow}$$

$$\mathbf{\longrightarrow \sim CH_2 - CH_2 - CH_2X + CH_2 \overset{\cdots}{=} CH \overset{\cdots}{=} CHX}$$

Аллильные радикалы не способны инициировать дальнейшую полимеризацию и рекомбинируют с образованием димеров. В этом случае, в отличие от обычной передачи, обрываются не только материальные, но и кинетические цепи. Такой вид передачи получил название *деградационной передачи цепи*. Деградационная передача, конкурируя с реакцией роста, приводит к крайне низким скоростям полимеризации аллиловых мономеров и образованию продуктов с невысокими молекулярными

массами.

Склонность молекул мономеров участвовать в реакции передачи цепи принято характеризовать константой самопередачи — C_M, равной отношению константы скорости передачи цепи на мономер (k_M) к константе скорости роста цепи (k_p). т.е. $C_M=k_M/k_p$. Для большинства мономеров винилового ряда, не содержащих подвижных групп или атомов, $k_M << k_p$. В результате C_M обычно лежит в пределах 10^{-4}—10^{-5} (см. табл. 2). Для аллильных мономеров; имеющих подвижный атом Н в α-положении к двойной С=С связи C_M может быть на несколько порядков выше (табл. 2).

Таблица 2. Константа самопередачи при радикальной полимеризации некоторых мономеров.

Мономер	**C_M *10^4 (60^0C)**	**Мономер**	**C_M *10^4 (60^0C)**
Метилметакрилат	0.07 – 0.18	Винилацетат	1.7 – 2.8
Метилакрилат	0.036 – 0.32	Винилхлорид	10.8 – 12.8
Акрилонитрил	0.3	Аллилацетат	180 – 700*
Стирол	0.6 – 1.1	Аллилхлорид	1600*

* при 80^0C

В присутствии растворителя роль передатчика цепи могут играть молекулы растворителя, например, в случае толуола:

$$\sim CH_2-\dot{C}HX + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{k_S} \sim CH_2-CH_2X + C_6H_5\dot{C}H_2 \text{ и далее:}$$

$$C_6H_5\dot{C}H_2 + CH_2=CHX \longrightarrow C_6H_5CH_2-CH_2-\dot{C}HX$$

где k_S - константа скорости передачи цепи.

Взаимодействие растущего радикала с молекулой передатчика приводит к прекращению роста данной материальной цепи, т.е. снижает молекулярную массу образующегося полимера. Способность растворителей участвовать в передачи цепи при радикальной полимеризации данного мономера характеризуют константой передачи $C_S = k_S/k_p$ (табл.3). Реакции передачи цепи широко используется при синтезе полимеров для регулирования их молекулярных масс. Для уменьшения молекулярной массы синтезируемого полимера обычно применяют передатчики со значениями $C_S>10^{-3}$ (табл. 3), которые называют регуляторами, например:

$$\sim CH_2-\dot{C}HX + CCl_4 \longrightarrow \sim CH_2-CHXCl + \dot{C}Cl_3$$

Таблица 3. Константы передачи цепи при радикальной полимеризации стирола при 60°С.

Растворитель	**C_s* 10^4**	**Регуляторы**	**C_s**
Бензол	0.018	Четыреххлористый углерод	$9*10^{-3}$
Циклогексан	0.024	Четырехбромистый углерод	1.4
Толуол	0.12	н-Бутилмеркаптан	3.2
Хлороформ	0.5	Триэтиламин	7.1

5. *Кинетика радикальной полимеризации*. Скорость инициирования при использовании термически распадающихся инициаторов в условиях, когда распад инициатора происходит по нецепному механизму, можно выразить уравнением:

$$V_{ин} = 2fk_{рас}[I] \tag{7}$$

где *[I]* — концентрация инициатора, *f* – эффективность инициатора, которая обычно лежит в пределах от 0.5 до 1.0, $k_{рас}$ - константа скорости распада инициатора.

Скорость роста цепи V_p выражается уравнением:

$$V_p = \sum_{i=1}^{n} k_{ip}[R_i^{\cdot}][M] \tag{8}$$

где k_{ip} — константа скорости присоединения мономера к радикалу степени полимеризации *n=i*, $[R_i]$ — концентрация радикалов степени полимеризации *i*, *[M]* — концентрация молекул мономера.

При образовании полимеров большой молекулярной массы с хорошим приближением можно принять, что k_{ip} *не зависит от степени полимеризации радикала* (практически начиная со степени полимеризации 3-4). Тогда выражение для V_p упрощается:

$$V_p = k_p[R^{\cdot}][M] \tag{8а}$$

где $[R^{\bullet}]$ - концентрация всех растущих радикалов.

Скорость исчезновения радикалов в результате рекомбинации и диспропорционирования описывается уравнением:

$$-\frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = k_o[R^{\bullet}]^2 \tag{9}$$

где k_o - константа скорости обрыва (в предположении, что реакционная способность радикалов в реакциях обрыва не зависит от их степени полимеризации).

Общая скорость полимеризации, равная скорости исчезновения мономера в системе, при условии, что *степень полимеризации образующегося полимера достаточно велика и мономер расходуется только на полимеризацию*, идентична скорости роста цепей, т.е.

$$-\frac{d[M]}{dt} \equiv V_p = k_p[M][R^\bullet] \qquad (10)$$

Если в системе отсутствует ингибитор, то активные радикалы исчезают в результате их рекомбинации или диспропорционирования. В этом случае изменение концентрации радикалов описывается уравнением:

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = V_{ин} - k_o[R^\bullet]^2 \qquad (11)$$

Концентрацию радикалов $[R^\bullet]$, которую трудно измерить прямыми опытами, можно исключить из уравнения (10), приняв, что *скорость образования радикалов равна скорости их исчезновения (условие квазистационарности)*, т.е. $d[R^\bullet]/dt=0$. При радикальной полимеризации это условие обычно практически выполняется уже через несколько секунд после начала реакции. Поэтому:

$$V_{ин} = k_o[R^\bullet]^2$$

Откуда $$[R^\bullet] = \sqrt{V_{ин}/k_o}$$

и $$-\frac{d[M]}{dt} = k_p\sqrt{\frac{V_{ин}}{k_o}}[M] \qquad (12)$$

6. *<u>Степень полимеризации</u>*. Из кинетических данных можно рассчитать степень полимеризации полученного полимера. Эта величина, характеризующая среднечисловую молекулярную массу полимера, равна числу молекул мономера, включившихся за время полимеризации в состав полимерных цепей, деленному на число образовавшихся материальных цепей. Если полимеризация протекает в условиях квазистационарности в отсутствие ингибитора, то при достаточно малой глубине превращения, когда полимера в системе еще мало и, следовательно, скоростью передачи цепи на полимер и расходом мономера можно пренебречь:

$$\overline{P_n} = \frac{V_p}{V_o + \Sigma V_{пер}} \tag{13}$$

где V_o — скорость бимолекулярного обрыва цепи, а $\Sigma V_{пер} = (k_M[M] + k_S[S])[R^\bullet]$ — сумма скоростей передачи цепи на мономер (M) и растворитель (S). При рекомбинации двух радикалов образуется одна материальная цепь, т.е. происходит среднестатистическое удваивание $\overline{P_n}$, поэтому в знаменателе уравнения (13) перед членом, соответствующим обрыву путем рекомбинации, необходимо доставить множитель 1/2. Кроме того, допустим, что доля полимерных радикалов, обрывающихся по механизму диспропорционирования, равна λ, а доля радикалов, гибнущих при рекомбинации, равна (1–λ). С учетом этих допущений уравнение для $\overline{\mathrm{P}}_\mathrm{n}$ примет вид:

$$\overline{P_n} = \frac{k_p[R^\cdot][M]}{1/2(1-\lambda)k_o[R^\cdot]^2 + \lambda k_o[R^\cdot]^2 + k_M[R^\cdot][M] + k_s[R^\cdot][S]} \tag{14}$$

Тогда для величины, обратной $\overline{P_n}$ получим:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{0.5(1+\lambda)k_o[R]}{k_p[M]} + \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_S[S]}{k_p[M]}$$

Выразив концентрацию радикала через скорость полимеризации $V_p = k_p[M][R^\bullet]$ и используя величины C_M и C_S окончательно имеем:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{0.5(1+\lambda)k_o}{k_p[M]} \cdot \frac{V_{ПМ}}{[M]^2} + C_M + C_S\frac{[S]}{[M]} \tag{15}$$

Полученное уравнение связывает среднечисловую степень полимеризации со скоростью реакции, константами передачи и концентрациями мономера и передающего агента. Из уравнения (15) следует, что максимальная степень полимеризации образующегося полимера в отсутствие других передающих агентов определяется реакцией передачи цепи на мономер, т.е. $\overline{P}_{n,\max} = C_M^{-1}$ (табл. 2).

Среднечисловая степень полимеризации определяет длину материальной цепи, в отличие от последней длина кинетической цепи (ν) характеризует среднее количество мономерных звеньев, вступивших в полимеризацию в расчете на один образовавшийся в результате инициирования первичный радикал. Величина ν определяется отношением:

$$\nu = \frac{V_p}{V_{ин}} \tag{16}$$

или в условиях квазистационарности, заменяя $V_{ин}$ на V_o, получим $\nu = \frac{V_p}{V_o}$, т.е. в отличие от уравнения (13) в знаменатель не входит слагаемое с передачей цепи, поскольку в ходе этой реакции кинетическая цепь не обрывается.

7. *Молекулярно-массовое распределение (ММР) продуктов радикальной полимеризации.* На основании рассмотренной кинетической схемы радикальной полимеризации можно вычислить функцию распределения образующихся макромолекул по степеням полимеризации. Характер этой функции отражает роль различных реакций ограничения роста цепи. Изучение ММР продуктов полимеризации позволяет детально разобраться в механизме процесса. Для вывода функции ММР введем параметр α, определяющий вероятность гибели растущего радикала:

$$\alpha = \frac{\Sigma V_o}{V_p}$$

где ΣV_o включает в себя все способы ограничения растущих цепей, характерные для данной системы. Тогда вероятность продолжения роста цепи равна $1-\alpha$, а функция, описывающая вероятность образования макрорадикала, содержащего M звеньев, будет иметь вид:

$$W_n(M) = \alpha(1-\alpha)^{M-1}$$

Предположим, что ограничение растущих цепей происходит в результате реакций диспропорционирования и передачи цепи. Статистически эти реакции эквивалентны, т.к. макрорадикалы в обоих случаях гибнут по мономолекулярному закону, т.е. из каждого макрорадикала степени полимеризации М образуется одна макромолекула той же степени полимеризации. При этом функция распределения "мертвых" цепей $W_n'(M)$ будет совпадать с функцией распределения "живых" цепей и при достаточно большом M ($\alpha \ll 1$) можно не считаться с дискретностью роста цепи, т.е. перейти от суммирования к интегрированию. Учитывая, что $(1-\alpha)^{M-1} \approx e^{-\alpha M}$ для численной функции распределения "мертвых" цепей получаем: $\rho_n(M) = \alpha e^{-\alpha M}$

Из условия нормировки следует, что $\alpha=\frac{1}{\overline{M}_n}$, где $\overline{M}_n$ — среднечисленная молекулярная масса получаемого продукта и окончательно для $\rho_n(M)$ в случае ограничения растущих цепей по реакциям диспропорционирования и передачи имеем:

$$\rho_n(M)=\frac{1}{M_n}e^{-M/M_n} \qquad (17)$$

а для весовой функции распределения, определяемой как:

$$\rho_w(M)=\frac{M}{\overline{M}_n}\rho_n(M)$$

получим:

$$\rho_w(M) \equiv \frac{M}{\overline{M}_n^2}e^{-M/\overline{M}_n} \qquad (18)$$

Весовая и численная функции распределения по молекулярным массам одного и того же образца полимера, описываемые уравнениями (17) и (18), сопоставлены на рис.2.

Теперь, рассмотрим случай ограничения растущих цепей по механизму рекомбинации. Макрорадикалы будут распределяться по молекулярным массам по тому же

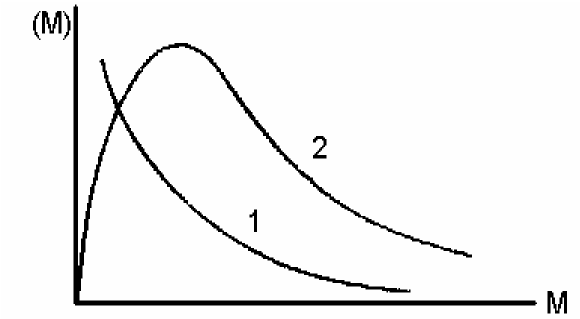


Рис.2. Среднечисленная (1) и средневесовая (2) дифференциальные функции распределения по молекулярным массам полимера, полученного радикальной полимеризацией при ограничении растущих цепей по механизму диспропорционирования и передачи цепи.

закону, что и в предыдущем случае. Однако "мертвые" цепи будут образовываться за счет соединения двух "живых". То есть цепочка с молекулярной массой *M* образуется при взаимодействии цепей с молекулярными массами *N* и *M–N*, где *N* изменяется от 0

до M. Функция распределения "мертвого" полимера получается путем интегрирования произведения вероятностей существования макрорадикалов с массами N и $M–N$.

$$\rho_n(M)=\int_0^M \rho_n(N)\rho_n(M-N)dN=\int_0^M \alpha^2 e^{-\alpha N}e^{-\alpha(M-N)}dN$$

откуда

$$\rho_n(M)=\alpha^2 Me^{-\alpha M} \qquad (19)$$

При одновременном действии обоих механизмов обрыва функцию распределения получают простым суммированием функций (17) и (19) с учетом их вклада в суммарную скорость ограничений растущих цепей. Если доля обрыва путем рекомбинации равна p , а доля диспропорционирования и передачи цепи $(1-p)$, то

$$\rho_n(M)=(1-p)\alpha e^{-\alpha M}+p\alpha^2 Me^{-\alpha M}$$

При этом отношение средневесовой молекулярной массы к среднечисленной, характеризующее ширину молекулярно-массового распределения, будет равно:

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}=2\frac{1+2p}{(1+p)^2} \qquad (20)$$

Все выведенные выше уравнения справедливы для радикальной полимеризации *при небольших степенях превращения мономера в полимер (не превышающих 10%)*. При больших глубинах превращения наблюдаются отклонения, связанные с возрастанием вязкости реакционной среды при увеличении концентрации растворенного в ней полимера, что приводит к замедлению диффузии макрорадикалов и резко уменьшает вероятность их рекомбинации или диспропорционирования. В связи с этим эффективная константа скорости обрыва значительно уменьшается. Концентрация радикалов в системе возрастает, а скорость полимеризации увеличивается. Это явление называют “гель-эффектом”. Если при радикальной полимеризации образуется полимер, нерастворимый или ограниченно набухающий в реакционной среде, то эффекты, связанные с диффузионным торможением реакции бимолекулярного обрыва проявляются уже начиная с очень малых глубин превращения.

IV. РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Радикальную сополимеризацию обычно инициируют теми же способами, что и радикальную полимеризацию. Для неё, в принципе, характерны те же механизмы роста, обрыва и передачи цепи. Рассмотрим сополимеризацию двух мономеров. Предполагая,

что активность радикалов роста определяется лишь типом концевого звена, следует учитывать четыре элементарные реакции роста:

Реакция роста	Скорость реакции роста
$\sim R_1^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim R_{11}^{\bullet}$	$k_{11}[R_1^{\bullet}][M_1]$
$\sim R_1^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim R_{12}^{\bullet}$	$k_{12}[R_1^{\bullet}][M_2]$
$\sim R_2^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim R_{21}^{\bullet}$	$k_{21}[R_2^{\bullet}]\,[M_1]$
$\sim R_2^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim R_{22}^{\bullet}$	$k_{22}[R_2^{\bullet}][M_2]$

где $\mathbf{M_i}$ — мономер **i**-ого типа; $\mathbf{\sim R_j}$ — макрорадикал, оканчивающийся звеном $\mathbf{M_j}$, а $\mathbf{k_{ij}}$ — константа скорости присоединения $\mathbf{M_j}$ мономера к радикалу $\mathbf{\sim R_i}$. Рассматриваемая модель получила название *"модель концевого звена"* сополимеризации.

Кинетическая обработка приведенной реакционной схемы в квазистационарном приближении позволяет установить связь между составом сополимеров и составом исходной смеси мономеров. В *квазистационарном состоянии* концентрации радикалов $\sim\mathbf{R}_1^{\bullet}$ и $\sim\mathbf{R}_2^{\bullet}$ постоянны, т.е. скорости перекрестного роста цепи равны между собой:

$$k_{12}[R^{\bullet}_1][M_2] = k_{21}[R^{\bullet}_2][M_1] \qquad (21)$$

Скорости превращения мономеров при сополимеризации описывается уравнениями:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[R_1^{\bullet}][M_1] + k_{21}[R_2^{\bullet}][M_1]$$
$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[R_1^{\bullet}][M_2] + k_{22}[R_2^{\bullet}][M_2] \qquad (22)$$

Из отношения скоростей этих реакций с учетом условия стационарности для концентраций радикалов (21) несложно получить следующее выражение, характеризующее на начальных стадиях превращения, когда без большой ошибки можно положить концентрации мономеров $[M_1]$ и $[M_2]$ величинами постоянными, зависимость состава получаемого сополимера от состава мономерной смеси:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1]+[M_2]}{[M_1]+r_2[M_2]} \qquad (23)$$

где $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$, а $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$, так называемые константы сополимеризации. Они представляют собой отношения констант скоростей присоединения к данному радикалу "своего" и "чужого" мономеров. Значение r_1 и r_2 зависят от химической природы реагирующих мономеров. Часто вместо концентраций используют соответствующие им мольные доли. Обозначим через f_1 и f_2 мольные доли сомономеров в смеси, а F_1 и F_2 – мольные доли звеньев M_1 и M_2 в сополимере:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \qquad (24)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{[m_1]}{[m_1] + [m_2]} \qquad (25)$$

Комбинируя (23) – (25), получаем:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$
$$F_2 = \frac{r_2 f_2^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \qquad (26)$$

Система уравнений (26) эквивалентна уравнению (23) и позволяет выразить состав сополимера в мольных долях.

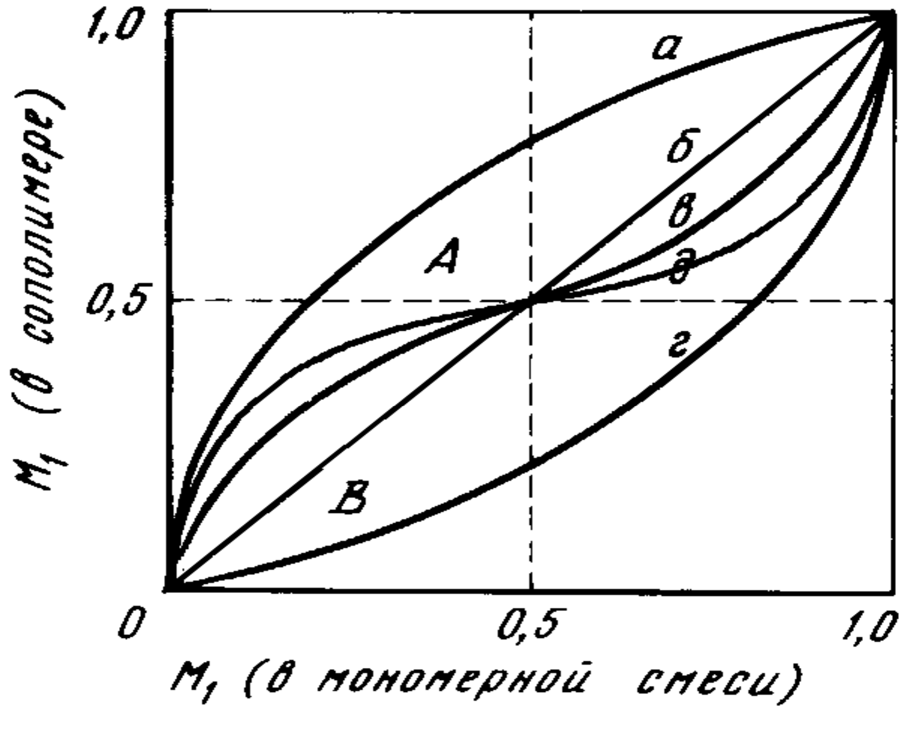


Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров.

Зависимость состава сополимеров от состава смеси мономеров удобно характеризовать диаграммой "состав мономерной смеси - состав сополимера" (рис. 3). Форма кривых на диаграмме составе зависит от значений r_1 и r_2. При этом возможны следующие случаи: 1) $r_1=r_2=1$, т.е. для всех соотношений концентраций мономеров в реакционной смеси состав сополимера равен составу исходной смеси (прямая б), 2) $r_1>1$ и $r_2<1$, т.е. для всех соотношений концентраций мономеров в исходной смеси сополимер обогащен звеньями M_1 (кривая а), 3) $r_1<1$ и $r_2>1$, т.е. для всех исходных соотношений концентраций мономеров сополимер обогащен звеньями M_2 (кривая г), и наконец, 4) $r_1<1$ и $r_2<1$, т.е. при малых содержаниях M_1 в исходной смеси мономеров сополимер обогащен звеньями M_1, а при больших — звеньями M_2 (кривые в и д). В последнем случае наблюдается склонность к чередованию в сополимере звеньев M_1 и M_2, которая тем больше, чем ближе к нулю значения r_1 и r_2. Случай $r_1>1$ и $r_2>1$, которому должна соответствовать тенденция к раздельной полимеризации мономеров в смеси, обычно на практике не реализуется.

Величины r_1 и r_2 могут быть определены экспериментально. Знание их позволяет предсказать состав сополимера и распределение мономерных звеньев в цепях при любом соотношении мономеров в смеси. Значения r_1 и r_2 при радикальной сополимеризации и, следовательно, состав сополимера обычно слабо зависят от природы растворителя и очень мало меняются с температурой.

Рассмотрение величин r_1 и r_2 в рамках теории идеальной радикальной реакционной способности приводит к заключению, что $r_1*r_2=1$, т.е. константы скоростей присоединения одного из мономеров к обоим радикалам в одинаковое число раз больше констант скоростей присоединения другого мономера к этим радикалам. Имеется ряд систем, для которых это условие хорошо оправдывается на опыте. В таких случаях мономерные звенья обоих типов располагаются в макромолекулах случайно. Однако для многих систем $r_1*r_2<1$. Это отклонение связано с влиянием полярных и пространственных факторов, которые обусловливают тенденцию мономерных звеньев M_1 и M_2 к чередованию в макромолекулах. В таблице 4 в качестве примеров приведены значения констант сополимеризации и их произведений для некоторых пар мономеров.

"Схема Q - e" Алфрея - Прайса. Учет полярных факторов был сделан в рамках полуэмпирической схемы, называемой схемой "*Q-e*", в которой принимают, что $k_{ij} = P_i Q_j \exp(-e_i e_j)$, где P_i и Q_j — параметры, соответствующие энергиям сопряжения в мономере (*j*) и радикале (*i*), согласно теории идеальной радикальной

Таблица 4. Константы радикальной сополимеризации некоторых мономеров.

M_1	M_2	r_1	r_2	r_1r_2
1,40	Бутадиен	0,80		1,12
Стирол	Метилметакрилат	0,52	0,46	0,24
Стирол	Винилацетат	55,0	0,01	0,55
Стирол	Малеиновый ангидрид	0,01	0	0
Винилацетат	Винилхлорид	0,23	1,70	0,39
Метилакрилат	Винилхлорид	9,0	0,08	0,75

реакционной способности. Величины e_i и e_j учитывают поляризацию реагирующих мономеров.

Тогда:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2}\exp\{-e_1(e_1 - e_2)\} \qquad (27а)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1}\exp\{-e_2(e_2 - e_1)\} \qquad (27б)$$

Используя эту схему, удалось оценить относительную реакционную способность мономеров и роль полярных факторов для большого числа пар сополимеризующихся мономеров. За стандартный мономер был принят *стирол* со значениями Q=1, e = –0,8. При сополимеризации стирола с другими мономерами (M_j) последние были охарактеризованы своими значениями Q_j и e_j, что дало возможность предсказать поведение этих мономеров в реакциях сополимеризации с другими мономерами, для которых также были установлены значения *Q* и *e*. Хотя схема "*Q-e*" пока не имеет полного теоретического обоснования, с практической точки зрения она оказалась полезной. Значения *Q* и *e* большинства мономеров собраны в справочной литературе.

Свойства сополимеров зависят не только от *среднего состава*, но и от *характера распределения звеньев в макромолекулах* и от *композиционной однородности* продуктов сополимеризации. Так, при одном и том же среднем составе сополимера свойства последнего могут значительно изменяться в зависимости от характера распределения звеньев в цепи сополимера, например, при составе 1:1, звенья могут распределяться хаотически (статистический сополимер), либо возможно строгое чередование звеньев обоих типов (чередующийся сополимер), либо образуя

последовательности звеньев каждого типа (блок-сополимеры). Для характеристики распределения звеньев в цепи сополимеров используют функцию распределения подобно тому, как функция ММР позволяет характеризовать полидисперсность гомополимеров. В простейшем случае, для известной схемы реакции роста, заданного состава мономерной смеси и констант сополимеризации, можно найти вероятности образования той или иной последовательности мономерных звеньев. Так относительные вероятности образования диад типа *ii* и *ij* можно найти из следующих соотношений:

$$P_{ii} = \frac{k_{ii}[R_i][M_i]}{k_{ii}[R_i][M_i] + k_{ij}[R_i][M_j]} \quad \text{и} \quad P_{ij} = \frac{k_{ij}[R_i][M_j]}{k_{ii}[R_i][M_i] + k_{ij}[R_i][M_j]} \qquad (28)$$

В свою очередь эти вероятности позволяют рассчитать вероятности образования последовательностей, содержащих любое количество звеньев того или иного типа. Из определения величин P_{ii} и P_{ij} следует, что они могут быть рассчитаны при известных значениях констант сополимеризации и составе сомономерной смеси. Третья важнейшая характеристика сополимера – его композиционная однородность – характеризует отклонение состава произвольно выбранной цепи от среднего состава всего образца. Количественной мерой композиционной однородности служит величина ее дисперсии.

V. ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Радикальные и ионные цепные процессы полимеризации имеют много общего: в обоих случаях для создания активных центров роста необходима реакция инициирования мономера с тем или иным инициатором. Затем полученные активные центры быстро и многократно присоединяют молекулы мономера до тех пор, пока не произойдет обрыв растущей цепи. Однако эти реакции имеют и принципиальные отличия, связанные не только с наличием определенного заряда на конце растущей цепи. Кинетические закономерности и механизмы ионной полимеризации обычно более сложны, чем в случае радикальной полимеризации, так как промежуточные активные центры могут сосуществовать в равновесии в виде различных форм: свободных ионов, ионных пар, поляризованных комплексов и др. Смещение этого равновесия в ту или иную сторону путем изменения условий проведения реакций (температуры, природы растворителя, катализатора и др.) позволяет достаточно активно воздействовать на кинетику процесса и структуру образующегося полимера, что, как правило, исключается в случае радикальной полимеризации.

Кроме этого обрыв цепи в ходе радикальной полимеризации является неизбежной стадией и протекает обычно за счет взаимодействия двух растущих цепей. В ионной полимеризации это не возможно из-за кулоновских взаимодействий одноименно заряженных активных центров. Обрыв материальной цепи в ионной полимеризации происходит с участием некоторых молекул или частиц, не являющихся необходимыми для осуществления реакции роста. В ряде случаев, исключая наличие таких частиц, в ионной полимеризации возможно реализовать *"живую" или безобрывную* полимеризацию, идущую до полного исчерпания мономера и способную возобновляться при добавлении свежих порций мономера.

Различают два типа цепной ионной полимеризации — катионную и анионную. При катионной полимеризации реакционноспособный конец растущей цепи заряжен положительно:

$$\sim M_i\text{-}M^+ + M \rightarrow \sim M_{i+1}\text{-}M^+ \text{ и т.д.}$$

при анионной полимеризации — отрицательно

$$\sim M_i\text{-}M^- + M \rightarrow \sim M_{i+1}\text{-}M^- \text{ и т.д.}$$

1. *Анионная полимеризация*. В анионную полимеризацию легко вступают *мономеры* винилового и дивинилового рядов, содержащие *электроноакцепторные заместители* у двойной связи, например, цианистый винилиден, нитроэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, стирол, акриловые и метакриловые эфиры, и др. Способность виниловых и дивиниловых мономеров к анионной полимеризации возрастает с увеличением электроотрицательности заместителя. Кроме того, в анионную полимеризацию могут вступать окиси олефинов, лактоны, лактамы, некоторые карбонилсодержащие соединения, например, альдегиды (по связи С=О) и др. *Катализаторами* анионной полимеризации служат *электронодонорные соединения*. Типичными катализаторами служат амиды щелочных металлов, щелочные металлы и их растворы в жидком аммиаке и в других сольватирующих электроны растворителях типа эфира, металлоорганические соединения щелочных металлов, например, металлалкилы и др.

Механизм анионной полимеризации под влиянием металлалкила можно в упрощенном виде представить схемой:

Инициирование: $\mathbf{RMe \rightleftharpoons R^-Me^+}$

$$\mathbf{R^-Me^+ + CH_2{=}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}{}^-Me^+}$$

где: **X – C_6H_5, CN, $CH{=}CH_2$, COOR** и др.

<u>Рост цепи:</u> $$\mathbf{R\text{-}CH_2\text{-}\underset{X}{\underset{|}{C}}H^-Me^+ + CH_2{=}\underset{X}{\underset{|}{C}}H \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}\underset{X}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_2\text{-}\underset{X}{\underset{|}{C}}H^-Me^+}$$

По аналогичному механизму происходит анионная полимеризация, катализируемая щелочными металлами. Различие заключается лишь в том, что на стадии инициирования возникают *анион-радикалы* за счет переноса электрона от металла на молекулу мономера: $\mathbf{Me + CH_2 = CHX \longrightarrow Me^+ + (CH_2 \overset{\cdots\cdot}{-} CHX)^{\overset{-}{\cdot}}}$

Анион-радикалы быстро рекомбинируют, давая дианионы. Таким образом, реакционноспособными оказываются оба конца растущей цепи:

$$\mathbf{2(CH_2 \overset{\cdots\cdot}{-} CHX)^{\overset{-}{\cdot}}\, Me^+ \longrightarrow Me^+\bar{C}HX - CH_2 - CH_2 - \bar{C}HX\ Me^+}$$

При анионной полимеризации реакции ограничения роста цепей возможны как за счет реакций передачи цепи (путем отрыва активным центром протона от растворителя или мономера, либо путем переноса гидрид-иона с конца растущей цепи на противоион или мономер), так и за счет спонтанной изомеризации активного центра, сопровождающейся уменьшением его активности.

<u>Передача цепи</u> через растворитель протекает, например, при анионной полимеризации стирола, катализируемой раствором калия в жидком аммиаке:

$$\mathbf{\sim CH_2 - \bar{C}H(C_6H_5)K^+ + NH_3 \longrightarrow \sim CH_2 - CH_2(C_6H_5) + KNH_2}$$

Однако в ряде случаев при анионной полимеризации удается избежать реакций ограничения роста цепи. Тогда после превращения всего мономера в реакционной массе сохраняются активные полимерные карбанионы — "живые" цепи, число которых равно числу первоначально введенных молекул катализатора за вычетом прореагировавших с примесями — загрязнениями полимеризационной среды, отравляющими катализатор. В простейшем случае характер кинетики такого процесса определяется только отношением констант скоростей реакций инициирования ($k_{ин}$) и роста (k_p). При $k_{ин} >> k_p$ для скорости реакции и молекулярной массы выполняются простые соотношения:

$$V_p = k_p[M][I_0] \text{ и } \overline{P_n} = nq\frac{[M_0]}{[I_0]} \qquad (29)$$

где q — степень превращения, $n=1$ или 2 в зависимости от механизма роста цепи в один или два конца, соответственно, а $[M]_0$ и $[I]_0$ — исходные концентрации мономера

и инициатора в системе. При $k_{ин}>>k_p$, т.е. в условиях, когда все цепи начинают расти практически одновременно, возможно образование полимеров с узким молекулярно-массовым распределением ($\overline{M}_w / \overline{M}_n \leq 1.1$).

Скорость анионной полимеризации, как и скорость катионной полимеризации, в значительной степени зависит от природы растворителя, и обычно возрастает с увеличением его диэлектрической проницаемости.

Механизм и кинетические закономерности анионной полимеризации часто, особенно при проведении реакции в неполярных средах, осложнены ассоциацией молекул катализатора и активных центров, ведущих рост цепи.

2. Катионная полимеризация. В катионную полимеризацию легко вступают *мономеры* винилового и дивинилового рядов, содержащие *электронодонорные заместители* у двойной связи, например, изобутилен, α-метилстирол, винилалкиловые эфиры, изопрен и др.

С увеличением электроположительности заместителя способность виниловых мономеров к катионной полимеризации возрастает. Кроме того, в катионную полимеризацию могут вступать некоторые карбонилсодержащие соединения (по связи С=О), например, формальдегид, некоторые гетероциклические мономеры с раскрытием цикла, например, окиси олефинов. *Катализаторами* катионной полимеризации служат *электроноакцепторные* соединения. Типичными катализаторами являются протонные кислоты (H_2SO_4, $HClO_4$ и др.), а также апротонные кислоты (кислоты Льюиса) такие как BF_3, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $AlBr_3$, $FeCl_3$ и др. При катионной полимеризации в присутствии кислот Льюиса в большинстве случаев необходимы сокатализаторы: вода, протонные кислоты, спирты, галогеналкилы, эфиры и др., образующие комплексы с катализаторами.

Инициирование на примере катионной полимеризации изобутилена в присутствии **BF_3** и небольших количеств воды (сокатализатора) можно представить следующим образом: $\mathbf{BF_3 + H_2O \rightarrow BF_3{\cdot}H_2O \leftrightarrow H^+ [BF_3OH]^-}$

$$\mathbf{H^+[BF_3OH]^- + CH_2 = C(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3 - \overset{+}{C}(CH_3)_2[BF_3OH]^-}$$

В результате возникает активный катион карбония и соответствующий анион (противоион), который в средах с невысокой диэлектрической проницаемостью остается в непосредственной близости от катиона, образуя с ним ионную пару.

Рост цепи происходит путем последовательного присоединения молекул мономера к катиону:

$$CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)_2[BF_3OH]^- + CH_2=C(CH_3)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-\overset{+}{C}(CH_3)_2[BF_3OH]^-$$

Обрыв цепи при катионной полимеризации - явление редкое. В отличие от радикальной полимеризации реакции обрыва цепи при катионной полимеризации имеет первый порядок относительно концентрации активных центров. Для некоторых систем гибель активных центров наступает в результате взаимодействия макрокатиона с противоионом, либо за счет перехода ионной связи в ковалентную, что наблюдается, например, при полимериаации стирола, катализируемой CF_3COOH:

$$\sim CH_2-\overset{+}{C}H(C_6H_5)[OC(O)CF_3]^- \longrightarrow \sim CH_2-CH(C_6H_5)-OC(O)CF_3$$

либо за счет присоединения анионного фрагмента противоиона к растущему карбкатиону:

$$\sim CH_2-\overset{+}{C}(CH_3)_2[TiCl_4OH]^- \longrightarrow \sim CH_2-C(CH_3)_2OH + TiCl_4$$

В системе изобутилен — BF_3 ограничение длины образующихся макромолекул происходит главным образом в результате передачи цепи, которая может осуществляться переносом протона от растущего макроиона к противоиону:

$$\sim CH_2-\overset{+}{C}(CH_3)_2[BF_3OH]^- \longrightarrow \sim CH_2-(CH_3)C=CH_2 + BF_3\cdot H_2O$$

$$\downarrow$$

$$\sim CH=C(CH_3)_2 + BF_3\cdot H_2O$$

Роль передающего агента может также играть мономер или растворитель. Кроме того, передача цепи может происходить переносом ионов H^- или CH_3^- по схеме:

$$\sim P^+ + RH \longrightarrow \sim PH + R^+$$

Единой кинетической схемы для описания скорости катионной полимеризации и молекулярных масс получаемых полимеров не существует, поскольку практически каждая конкретная система мономер—катализатор—растворитель характеризуется индивидуальными кинетическими закономерностями. Общим для большинства катионных систем является то, что скорость процесса пропорциональна концентрации катализатора в первой степени, а молекулярная масса не зависит от концентрации катализатора в отличие от радикальной полимеризации. Эти закономерности можно легко понять, рассмотрев следующую кинетическую схему.

Если положить, что реакция инициирования и ограничения цепей при катионной полимеризации происходит согласно приведенным выше уравнениям, и нет передачи

цепи на растворитель, то выражения для скоростей соответствующих элементарных стадий имеют вид:

Инициирование: $\mathbf{V}_{ин} = k_{ин}[I]$

Рост цепи: $V_p = k_p[P_n^+][M]$

Обрыв цепи: $V_o = k_o[P_n^+]$

Передача цепи: $V_n = k_n[P_n^+][M]$

где *[I]* — концентрация катализатора, *[M]* — концентрация мономера, $[P_n^+]$ — концентрация активных центров.

Предположив, что выполняется условие квазистационарности, т.е. $V_{ин}=V_o$, получаем для скорости полимеризации:

$$V_p = \frac{k_{ин}k_p}{k_o}[M][I] \qquad (30)$$

и для среднечисловой степени полимеризации:

$$\overline{P}_n = \frac{V_p}{V_o + V_n} \quad \text{или}$$

$$\frac{1}{\overline{P}_n} = \frac{k_o}{k_p[M]} + \frac{k_n}{k_p} \qquad (31)$$

Из этих соотношений следует, что скорость полимеризации пропорциональна *[I]*, а молекулярная масса образующегося полимера от *[I]* не зависит.

Суммарная энергия активации процесса равна $E_{общ}=E_{ин}+E_p-E_o$. Энергия активации обрыва цепи E_o, происходящего, например, по рассмотренным выше реакциям, нередко может оказаться больше, чем сумма $E_{ин} + E_p$, тогда $E_{общ}<0$, т.е. скорость реакции и молекулярная масса возрастают при понижении температуры в отличие от радикальной полимеризации. Такое, в частности, наблюдается при катионной полимеризации изобутилена.

Влияние среды в ионной полимеризации сводится в основном к стабилизации тех или иных форм образующихся ионизованных составляющих активного центра и к изменению реакционной способности активных центров. Стабилизация заряженных активных центров молекулами растворителя существенна при самом их возникновении, поскольку при этом компенсируются энергетические потери на гетеролитический разрыв химических связей при образовании инициирующих ионов. Изменение реакционной способности активных центров в различных средах происходит за счет влияния полярности среды, специфической сольватации,

сокаталитического действия растворителя. В катионной полимеризации среди этих факторов доминирующим является полярность среды. Обычно, при увеличении полярности среды катионной полимеризации и молекулярная масса образующегося полимера возрастают. Так при полимеризации, в системе стирол—$SnCl_4$—растворитель скорость реакции возрастает примерно в 100 раз, а молекулярная масса — в 5 раз при переходе от бензола (ε=2,3) к нитробензолу (ε=36).

В ряде случаев решающую роль играет не только полярность растворителя, но и его сольватирующая способность. Молекулы растворителя, способные к комплексообразованию с молекулами возбудителя, могут сильно изменить, а в некоторых случаях совершенно подавить его активность. Так, о-нитротолуол и этиловый спирт имеют близкую диэлектрическую проницаемость, однако в среде спирта, в отличие от реакции в о-нитротолуоле катионная полимеризация не идет.

3. Ионная сополимеризация. В катионной и анионной сополимеризации относительные активности мономеров часто очень сильно отличаются от таковых для радикальной сополимеризации. Поэтому при одинаковом соотношении сомономеров в смеси в зависимости от типа сополимеризации, могут быть получены сополимеры, резко различные по составу (табл.5).

Таблица 5. Влияние механизма реакции на состав продукта сополимеризации эквимолярной смеси стирола с метилметакрилатом

Катализатор	**Тип полимеризации**	**Содержание стирола в сополимере, %**
$SnCl_4$	Катионная	99
Na	Анионная	<1
Пероксид бензоила	Радикальная	≈ 50

Изучение зависимости состава сополимера от природы катализатора дает полезные сведения о механизме реакции. В отличие от радикальной сополимеризации, состав сополимеров, образующихся при катионной и анионной сополимеризации, зависит от природы растворителя. Особенно сильно эта зависимость проявляется при анионной сополимеризации. Состав сополимеров зависит также от природы противоиона.

При ионной полимеризации и сополимеризации в ряде случаев важную роль играет комплексообразование между активным центром и молекулой мономера, предшествующее включению последней в растущую цепь. Продолжительность жизни такого комплекса (т.е. время с момента его образования до включения очередной

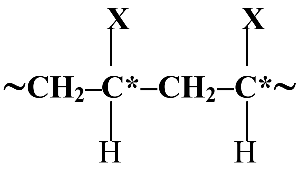
молекулы мономера в состав макромолекулы) может значительно превышать продолжительность жизни переходного состояния в обычных цепных реакциях (10^{-13} сек.), т.е. промежуточные комплексы могут оказаться достаточно стабильным. В таких случаях ионную полимеризацию или сополимеризацию называют координационно-ионной.

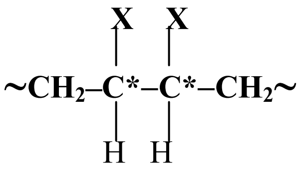
Условия комплексообразования, состав и строение комплексов зависят от природы растворителя. Возможно, что с этим связана одна из важных причин влияния растворителя на состав сополимеров. По механизму координационно-ионной полимеризации протекают многие процессы стереоспецифической полимеризации (см. ниже).

VI. СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЕ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ И ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В приведенном выше рассмотрении механизмов полимеризации не учитывалась возможность образования пространственно изомерных макромолекул. Однако в общем случае мономерные звенья могут иметь различные пространственные конфигурации в полимерной цепи. Мономерное звено, включающееся в растущую цепь, приобретает определенную пространственную конфигурацию либо в результате этого акта, либо в результате присоединения последующего мономерного звена к активному центру, что зависит от механизма полимеризации. В дальнейшем эта конфигурация может быть изменена только в результате химического превращения, сопровождающегося разрывом основной цепи. Если полимеризация происходит так, что из ряда возможных конфигураций при построении макромолекул отбирается либо только одна, либо несколько чередующихся по определенному закону, то полимеризация называется *стереоспецифической*. Полимеры, образующиеся в результате стереоспецифической полимеризации называются *стереорегулярными*.

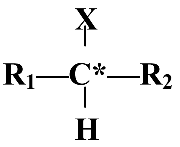
При полимеризации мономеров типа CH_2=CHX или CH_2=CXY любые два соседних мономерных звена могут соединяться либо в положении "голова к хвосту" (а), либо в положении "голова к голове" (б):


(а)


(б)

Однако, для большинства виниловых мономеров присоединение по типу "голова к голове" связано с преодолением относительно больших активационных барьеров, по этой причине можно пренебречь вероятностью присоединения в положении "голова к голове” и рассматривать только присоединение по типу "голова к хвосту”.

Полимерная цепь, выстроенная из мономерных звеньев типа $–CH_2–CHX–$, соединенных в положении "голова-хвост", в каждом мономерном звене имеет псевдоасимметрический атом углерода:



(атом С* не является истинно асимметрическим и не обладает оптической активностью, т.к. ближайшее его окружение слева и справа вдоль основной цепи практически эквивалентно). Если конфигурации у псевдоасимметрических атомов цепи одинаковы, такая структура называется *изотактической (i)*, если конфигурации псевдоасимметрических атомов в мономерных звеньях противоположны и строго чередуются одна за другой, то такая структура называется *синдиотактической (s)*. Структура, включающая случайную последовательность конфигураций у псеадоасимметрических атомов, называется *атактической* (рис. 4).

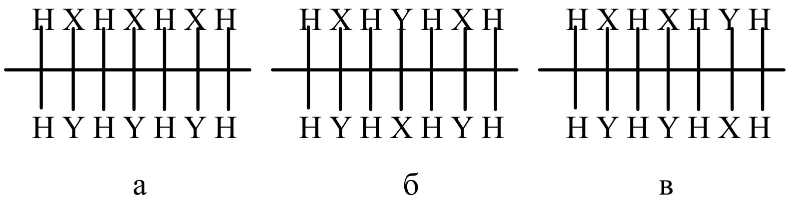
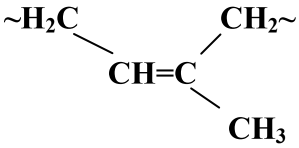
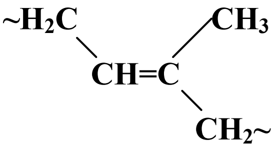


Рис. 4. Фишеровские проекционные формулы полимерных цепей винилового ряда: а — изотактическая; б — синдиотактическая; в — атактическая.

Количество возможных структурных изомеров увеличивается при переходе от полимеризации виниловых мономеров к полимеризации сопряженных диеновых соединений, и, особенно, к несимметричным диенам. Дополнительные возможности реализуются за счет 1,4-полимеризации с образованием цис- и транс-изомеров. Так при полимеризации изопрена теоретически возможны 12 изомеров: полимеризация по 1,2-связи не эквивалентна полимеризации по 3,4-связи, при 1,4 - полимеризации возможно присоединение по типу "голова к голове" и "голова к хвосту" для цис- и транс-изомеров. В природе образуются лишь 2 изомера полиизопрена: натуральный каучук — 1,4-“голова-хвост”-цис-полиизопрен:

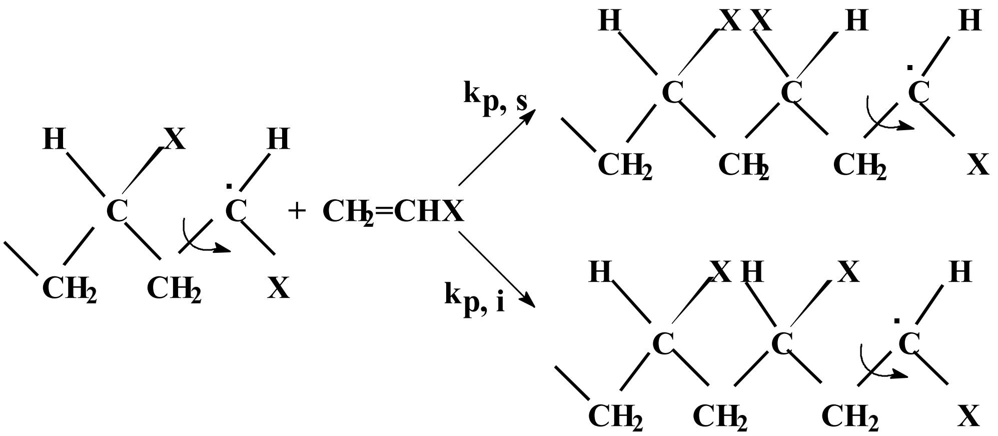


и гуттаперча - 1,4-“голова-хвост”-транс-полиизопрен



При радикальной полимеризации конфигурация мономерного звена в растущей цепи фиксируется не в момент его присоединения к активному центру, а только после присоединения к макрорадикалу последующей молекулы мономера. Это связано с тем, что концевой углеродный атом, несущий неспаренный электрон, не имеет определенной конфигурации в виду относительно свободного вращения вокруг концевой углерод-углеродной связи.

Схематически процесс роста можно представить следующим образом:



При этом стереорегулярность получаемого полимера зависит от соотношения констант $k_{p,s}/k_{p,i}$, определяемого, в свою очередь, разностью свободных энергий активаций ΔF^* синдио- и изо- присоединения:

$$k_{p,s} / k_{p,i} = \exp\{-\Delta F^* / RT\} \qquad (32)$$

Из экспериментальных данных следует, что при радикальной полимеризации образование синдиоактических последовательностей обычно характеризуется меньшей энергией активации по сравнению с соответствующей величиной для изо-присоединения. Поэтому снижение температуры полимеризации способствует отбору синдио-последовательностей. Так в полиметилметакрилате, полученном при 80°С

около 80% звеньев образуют синдиоактические последовательности, а при снижении температуры полимеризации до –70°С содержание звеньев, входящих в синдио-последовательности возрастает почти до 100 %. Аналогичная тенденция к увеличению содержания синдио-структур наблюдается и при снижении температуры радикальной полимеризации других виниловых мономеров. Разность в энергиях активации изо- и синдио-присоединений обычно невелика, а поскольку радикальную полимеризацию проводят чаще всего при повышенных температурах, то получаемые при этом полимеры, как правило, являются нерегулярными.

Ионная полимеризация может характеризоваться значительно большей стереоспецифичностью, чем радикальная. Это обуславливается не только взаимодействием заместителей концевых звеньев растущих полимерных цепей, но и участием в элементарных актах роста других компонентов каталитического комплекса, в частности, противоиона. Если активным центром на конце растущей цепи является ионная пара, то противоион оказывается одним из компонентов переходного комплекса, образующегося в реакции роста цепи. Поэтому он может влиять на фиксацию той или иной пространственной конфигурации концевого звена растущей цепи. В некоторых случаях влияние противоиона, по-видимому, можно свести к чисто стерическим эффектам, т.е. рассматривать противоион как своеобразный дополнительный “заместитель” в концевом звене растущей цепи. Например, при катионной полимеризации винилизобутилового эфира на катализаторе $\mathbf{BF_3 \cdot H_2O}$ (противоион $[BF_3 \cdot OH]^-$) при –70°С образуется атактический полимер, при полимеризации в тех же условиях на катализаторе $\mathbf{BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O}$ (противоион $[BF_3 \cdot OC_2H_5]^-$) образуется изотактический полимер. Здесь увеличение объема противоиона значительно усиливает стереоконтроль в реакции роста цепи.

В большинстве каталитических систем, осуществляющих стереоспецифическую полимеризацию, присоединению мономера к растущей цепи предшествует стадия образования комплекса между активным центром, в простейшем случае противоионом, и молекулой мономера. Координация в комплексе обеспечивает ориентацию молекул мономера и стереоспецифическое раскрытие кратной связи, и тем самым способствует отбору определенной конфигурации каждого очередного мономерного звена, присоединяющегося к растущей цепи. Такой механизм образования макромолекул называют *координационно-ионным*.

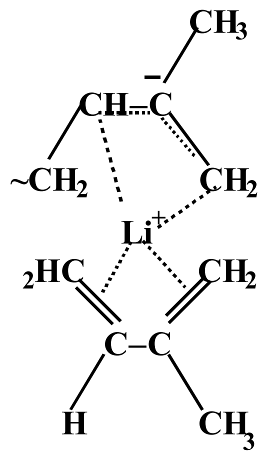
Влияние комплексообразующей способности противоиона на стереоспецифичность реакции роста можно проиллюстрировать данными по микростуктуре полимеров изопрена, полученными при полимеризации в присутствии ряда щелочных металлов (табл. 6).

Таблица 6. Микроструктура полимеров изопрена, полученных в различных условиях.

Катализатор	**Растворитель**	**Звенья (%)**			
		1,4-цис	**1,4-транс**	**3,4-**	**1,2-**
Li	ТГФ	0	22	31	47
Li	Углеводород	94	0	6	0
Na	Углеводород	0	43	51	6
K	Углеводород	0	52	40	8
Rb	Углеводород	5	47	39	9

Приведенные данные показывают, что стереоспецифический эффект наблюдается только при полимеризации изопрена в углеводородной среде на литиевом катализаторе. Этот эффект связан с относительно высокой склонностью иона лития к образованию координационных связей, что отличает его от ионов Na, K и Rb.

Переходный комплекс в реакции роста может быть представлен следующей схемой:



При проведении реакции в растворителях, способных образовывать более прочные комплексы с литием, чем мономер, предварительная координация присоединяющегося мономера оказывается невозможной и стереоспецифический эффект пропадает (см. табл.6). Природа растворителя оказывает существенное влияние на структуру получаемых полимеров и в случае других координационно-ионных процессов.

Гетерогенные *комплексные металлоорганические катализаторы Циглера-Натта* – наиболее эффективные стереоспецифические катализаторы полимеризации α-олефинов. Их получают взаимодействием металоорганических соединений металлов I-

III групп периодической системы с соединениями (преимущественно галогенидами) переходных металлов IV-VIII групп. Наиболее типичная каталитическая система – это смесь $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$. Варьирование компонентов катализатора позволяет получать строго избирательные комплексы по отношению к соответствующим мономерам, а также высокую стереоспецифичность присоединения мономера к растущей цепи. Открытие комплексных металлоорганических катализаторов позволило получить высокомолекулярные стереорегулярные кристаллические поли-α-олефины, полидиены и т.д., например, изотактические полипропилен, поли-α-бутен, полистирол, 1,2-полибутадиен, 1,2- и 3,4-полиизопрены и др. При полимеризации диеновых углеводородов под влиянием катализаторов Циглера-Натта получают также стереорегулярные 1,4-полидиены, в частности, 1,4-цис-полиизопрен, 1,4-цис- и 1,4-транс полибутадиены и др.

Для объяснения синтеза стереорегулярных полимеров при полимеризации на катализаторах Циглера-Натта в настоящее время наибольшее признание получили два варианта механизма роста цепи. Первый из них, ***биметаллический механизм***, предложенный Натта, можно представить следующей схемой:

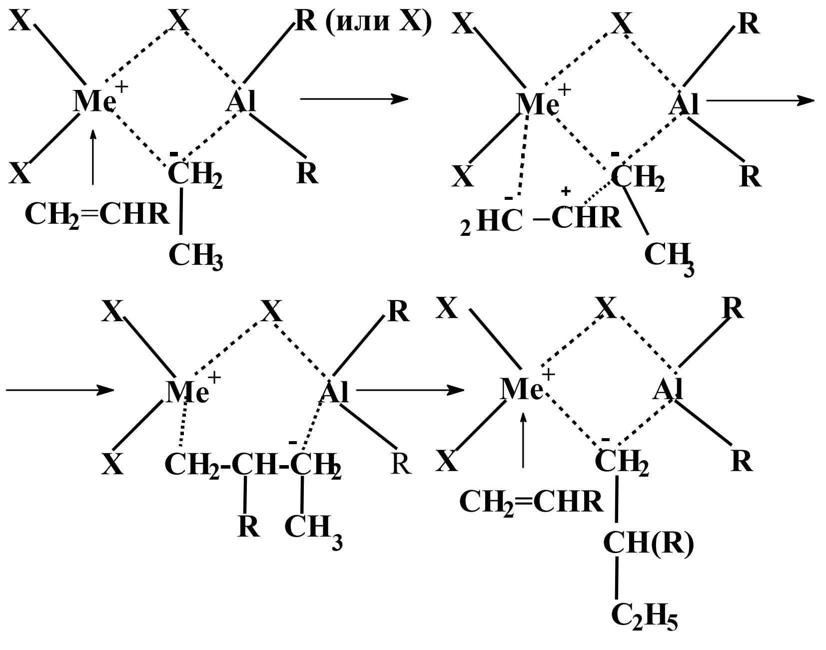


Рис. 5. Схема биметаллического механизма роста цепи на катализаторе Циглера-Натта.

В соответствии со схемой рост цепи происходит по анионно-координационному механизму. Каждый акт присоединения мономера начинается со стадии образования π-комплекса двойной связи мономера (донор) с переходным металлом катализатора (акцептор электронов). Благодаря наличию неспареных d-электронов переходные

элементы акцептируют электроны электронодонорных веществ, образуя комплексные соединения с высоким координационным числом (6÷8). Возникновение π - комплекса приводит к ослаблению мостичной связи **Me....R**, что облегчает внедрение мономера в "корень" растущей полимерной цепи. Такой механизм позволяет объяснить высокую избирательность катализаторов Циглера-Натта и возможность получения на них полимеров только изотактической структуры. К образованию π-комплексов с ними должны быть более склонны мономеры с повышенной электронной плотностью у двойной связи, т.е. те, для которых характерна катионная полимеризация. В то же время акт внедрения очередного мономера по связи **Me–C** можно рассматривать по аналогии с реакцией анионного роста.

Второй вариант механизма роста, так называемый ***монометаллический механизм***, был предложен итальянским исследователем Косси (рис.6). В этом варианте центральное внимание уделяется только первому компоненту каталитической системы, а второй компонент выполняет лишь вспомогательную роль. Монометаллический механизм основан на октаэдрической конфигурации атома **Ti**, которая получается из исходной тетраэдрической конфигурации при взаимодействии **Ti** с алкилалюминием. В результате атом **Ti** в кристаллической решетке располагается в центре правильного октаэдра и имеет одну вакантную d-орбиталь, расположенную в одной из вершин октаэдра. Схему роста цепи с координацией присоединяющейся молекулы мономера на вакантной d-орбитали можно представить следующим образом:

Рис. 6. Схема монометаллического механизма роста цепи на катализаторе Циглера-Натта.

В соответствии с этим механизмом координация мономера приводит к переходному комплексу из четырех атомов, включая алкильную группировку. Затем переходный комплекс быстро перестраивается за счет внедрения молекулы мономера по связи **Ti–Et**. Одновременно с внедрением мономера и ростом цепи происходит регенерация вакантной d-орбитали **Ti**. Способ ее регенерации определяет возможность получения той или иной стереоструктуры получаемого полимера. Если вакантная орбиталь регенерируется в исходном положении, то полимеризация приводит к получению изотактического полимера. Если же регенерация вакантной d–орбитали **Ti** каждый раз сопровождается изменением ее расположения в октаэдрической конфигурации, то полимеризация приводит к образованию синдиотактического полимера. Способ регенерации вакантной орбитали зависит от ряда факторов, в первую очередь, от невалентных взаимодействий между заместителями при двойной связи молекулы мономера и концевыми звеньями растущей цепи, а также последних с атомами **Cl** октаэдрической конфигурации **Ti**. Тип каталитической системы, ее состав, структура кристаллической решетки и ряд других факторов влияют на способность миграции вакантной d-орбитали и, следовательно, на стереорегулярность получаемого полимера.

Высокая стереоспецифичность действия катализаторов обеспечивается координацией мономера компонентами каталитического комплекса, а также ориентацией мономера и конца растущей цепи в адсорбционном слое на поверхности гетерогенного катализатора.

VII. СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Выбор способа полимеризации определяется конкретными требованиями, которые предъявляют к продукту полимеризации, а также природой полимеризуемого мономера, используемого инициатора и задачами, которые ставятся при осуществлении полимеризации. На практике обычно используют четыре способа проведения полимеризации: в блоке (или в массе), в растворе, в эмульсии и в суспензии (иногда суспензионную полимеризацию называют капельной или бисерной).

1. *Полимеризация в блоке* (блочная полимеризация) – это полимеризация мономера в конденсированной фазе в отсутствии растворителя. Если реакцию ведут до практически полного превращения мономера, то получают монолит (блок), имеющий форму сосуда, в которой был залит исходный мономер. При блочной полимеризации можно использовать как инициаторы радикальной, так и катализаторы ионной

полимеризации, растворимые в мономере. Основным преимуществом данного способа является возможность использования блоков полимера без последующей переработки и отсутствие стадии отделения от растворителя. Основной недостаток – сложность отвода выделяющего тепла, особенно при высокой вязкости системы. Вопросы отвода тепла решают путем обрыва процесса на ранних стадиях превращения или проведением полимеризационных процессов в несколько стадий. Так, при непрерывной полимеризации этилена при высоких давлениях процесс останавливают на невысоких степенях завершения реакции (10 – 20 %), выделяют образовавшийся полимер, а непрореагировавший мономер снова пускают в производственный цикл. При полимеризации стирола и метилметакрилата в массе проблема теплоотвода решается проведением реакции в две стадии. На первой стадии форполимеризации при невысоких температурах (до 80^{o}C) получают 20-30% растворы полимера в собственном мономере. На второй стадии температуру реактора повышают и полимеризацию доводят до полного превращения мономера.

2. *Полимеризацию в растворе* проводят либо в жидкости, смешивающейся с мономером и с образующимся полимером ("лаковый способ"), либо в среде, растворяющей только мономер. В последнем случае образующийся полимер выпадает из раствора и может быть отделен фильтрованием. Преимущество этих способов – легкость отвода выделяющегося тепла. Недостатки метода связаны с необходимостью дополнительных затрат на подготовку растворителя, отделение и регенерацию растворителя, промывку и сушку полученного полимера. Кроме того, полимеризацию в этом случае трудно довести до полного исчерпания мономера и получить продукт высокого молекулярного веса, так как концентрация мономера непрерывно убывает и на конечной стадии оказывается очень малой.

Полимеризацией в растворе по радикальному механизму получают поливинилацетат, полиакрилонитрил, политетрафторэтилен, пенополистирол и некоторые полиакрилаты. Среди ионных и координационно-ионных процессов необходимо упомянуть синтез бутил-каучука и бутадиен-стирольных каучуков на литийорганических катализаторах, полимеризацию этилена и других α-олефинов на катализаторах Циглера-Натта.

3. *Полимеризация в эмульсии* (эмульсионная полимеризация) – один из распространенных промышленных способов получения полимеров, осуществляемый в среде с высокоразвитой поверхностью раздела между несмешивающимися фазами,

одна из которых содержит мономер. Инициаторами эмульсионной полимеризации, вообще говоря, могут служить как ионы, так и радикалы.

При проведении эмульсионной полимеризации в качестве дисперсионной среды чаще всего используют воду. В таком случае мономер, нерастворимый или плохо растворимый в воде, вводят в количестве 30-60 об.%. Для стабилизации эмульсии используют поверхностно-активные вещества ПАВ (олеаты, пальмитаты, лаураты щелочных металлов, натриевые соли ароматических и высокомолекулярных жирных сульфокислот и др.). При достаточно высоких концентрациях ПАВ в водных растворах образуются мицеллы эмульгатора. Мономер частично растворяется в мицеллах, а частично остается в системе в виде достаточно крупных капель (диаметр порядком 10^{-4} см), стабилизированных эмульгатором. Число мицелл в системе примерно в 10^{8} раз больше числа капель мономера. Полимеризацию обычно инициируют водорастворимыми низкотемпературными окислительно-восстановительными инициаторами.

Полимеризация начинается в мицеллах, которые вскоре превращаются в латексные частицы полимера коллоидных размеров, окруженные слоем эмульгатора. При этом на начальных стадиях процесса происходит как увеличение числа, так и рост размеров латексных частиц. В дальнейшем, после исчерпания мицеллярного эмульгатора новые частицы не образуются, а имеющиеся увеличиваются в размере за счет диффузии мономера из капель. Полимеризация завершается после израсходования капель мономера. В каплях мономера полимеризация практически не происходит, так как инициатор растворим лишь в водной фазе, а вероятность столкновения инициирующего радикала с каплей гораздо меньше, чем с мицеллой. Важно подчеркнуть, что мицеллы, а затем и образующиеся из них латексные частицы служат эффективными ловушками для радикалов. Обратный выход макрорадикалов из частиц в водную среду невозможен в виду нерастворимости полимера в воде (выйти из частицы могут лишь низкомолекулярные радикалы, образующиеся в частицах за счет реакции передачи цепи). Такой механизм изолирования радикалов, являющийся специфическим для эмульсионной полимеризации, позволяет значительно повысить концентрацию радикалов роста по сравнению с гомогенными процессами при равных скоростях инициирования вследствие невозможности взаимного обрыва радикалов из разных латексных частиц. Это обстоятельство открывает возможность получения полимеров с высокими молекулярными массами при скоростях реакции, значительно превышающих скорости при гомогенной полимеризации. К преимуществам данного

метода следует отнести также легкость теплоотвода. Недостатки метода в основном связаны с дополнительными затратами на очистку конечного продукта от эмульгатора.

Эмульсионная полимеризация широко используется для получения полимеров на основе сопряженных диенов: бутадиена и изопрена и др. Этим способом полимеризуют также винилацетат, винилхлорид, акрилаты, метакрилаты и их смеси.

4. *Полимеризацию в суспензии*, так называемую «гранульную полимеризацию», проводят, диспергируя мономер, в виде капель размером порядка 10^{-5}–10^{-1} см в нерастворяющей или плохо растворяющей среде (обычно в воде). Капли стабилизируют водорастворимыми полимерами (поливиниловый спирт, желатин), а также твердыми гидрофильными порошками (тальк, глина, окись магния). В отличие от эмульсионной полимеризации, при суспензионной полимеризации используют радикальные инициаторы, растворимые в мономере. Поэтому полимеризацию в каждой капле можно рассматривать как микроблочную полимеризацию со всеми ее закономерностями. Полимер образуется в виде мелких гранул, пригодных для дальнейшей переработки в изделия. Недостаток суспензионной полимеризации, как и в случае эмульсионной полимеризации, - необходимость отмывания полимера от стабилизатора суспензии. Полимеризацию в суспензии используют для синтеза поливинилхлорида, полистирола, полиметилметакрилата, поливинилацетата и других полимеров.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

I. ВВЕДЕНИЕ.

Поликонденсация – это процесс синтеза высокомолекулярных соединений, в котором рост макромолекул происходит путем химического взаимодействия исходных молекул друг с другом, с реакционноспособными группами n-меров, накапливающихся в ходе реакции, а также молекул n-меров между собой. Согласно этому определению схему реакции поликонденсации можно представить следующим образом:

$$\sim M_i + \sim M_j \longrightarrow \sim M_{i+j}$$

где – $\sim M_i$, $\sim M_j$ и $\sim M_{i+j}$ - соответственно, i, j и i+j–меры, причем i и j могут быть любым числом, в том числе и единицей.

Для получения макромолекул путем поликонденсации может быть, в принципе, использована любая реакция конденсации или присоединения, известная в органической химии. Как правило, при реакциях конденсации наблюдается выделение низкомолекулярных веществ (воды, спирта, аммиака, хлористого водорода и т.д.).

Примерами могут служить реакции полиэтерификации:

HO–R–COOH + HO–R–COOH ⟶ HO–R–COO–R–COOH + H_2O и т.д.

полиамидирования:

H_2N–R–NH_2 + ClOC–R'–COCl ⟶ H_2N–R–NHCO–R'–COCl + HCl и т.д.

При этом *в отличие от полимеризации*, элементарный состав продуктов поликонденсации в данном случае не совпадает с составом мономерных соединений, т.к. каждый химический акт поликонденсации сопровождается выделением молекулы низкомолекулярного продукта.

Приведенной выше общей схеме поликонденсации соответствуют также некоторые разновидности процессов, которые не сопровождаются выделением низкомолекулярных продуктов. К их числу, например, относится синтез полиуретанов из гликолей и диизоцианатов:

HO–R–OH + O=C=N–R'–N=C=O ⟶ HO–R–O–CO–NH–R'–N=C=O и т.д.

Подобные поликонденсационные процессы часто называют *полиприсоединением*. По кинетическим закономерностям реакции полиприсоединения весьма схожи с реакциями поликонденсации. В обоях типах поликонденсационных процессов рост макромолекул осуществляется путем взаимодействия функциональных групп молекул мономеров или таких же групп находящихся на концах уже образовавшихся цепей различной молекулярной массы. Получаемые в результате этих реакций промежуточные полимерные продукты вполне устойчивы и могут быть выделены в свободном виде. Однако они содержат на концах реакционноспособные группы и поэтому способны к дальнейшим реакциям конденсации, как друг с другом, так и с соответствующими мономерными молекулами. Отсюда следует, что теоретически поликонденсация может считаться завершенной лишь тогда, когда прореагируют все концевые функциональные группы, в результате чего должна образоваться одна гигантская циклическая макромолекула. На практике, однако, это никогда не достигается.

Таким образом, принципиальное отличие поликонденсации от полимеризации заключается в различии самого способа роста макромолекул. Напомним, что при

полимеризации рост цепи осуществляется путем последовательного присоединения только мономерных единиц к активному концу растущей цепи.

II. РАЗНОВИДНОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Поликонденсация, в которой участвуют только бифункциональные молекулы, приводит к образованию линейных макромолекул. Такую поликонденсацию обычно называют *линейной*. Поликонденсация, в которой участвуют молекулы с тремя или большим числом функциональных групп, приводит к образованию разветвленных или, в конечном счете, трехмерных (сетчатых) структур. Такую поликонденсацию называют *разветвленной* (или *трехмерной*).

Поликонденсация, в которой участвует только один мономер, содержащий минимум две функциональне группы, называется *гомополиконденсацией:*

$$\mathbf{xHO{-}(CH_2)_6{-}COOH \longrightarrow H[{-}O{-}(CH_2)_6{-}CO{-})_xOH + (x-1)H_2O}$$

Поликонденсация с участием, по крайней мере, двух разных типов мономеров, каждый из которых содержит одинаковые функциональные группы, реагирующие только с функциональными группами другого, называется *гетерополиконденсацией* (например, синтез полигексаметиленадипамида (найлон-6,6) из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты):

$$\mathbf{xNH_2{-}(CH_2)_6{-}NH_2 + xHOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH \longrightarrow}$$

$$\mathbf{\longrightarrow H{-}[NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}]_xOH + (x-1)H_2O}$$

При гомо- и гетерополиконденсации образуются макромолекулы гомополимеров, которые состоят из повторяющихся звеньев одного типа. Существуют также реакции *сополиконденсации*, приводящие к образованию сополимеров. В последнем случае макромолекулы содержат повторяющиеся звенья нескольких типов. К таким реакциям относят совместную поликонденсацию мономеров (амино- или оксикислот), каждый из которых способен вступать в реакцию гомополиконденсации. Например, при биполиконденсации аминокапроновой и аминоэнантовой кислот:

$$\mathbf{xNH_2{-}(CH_2)_5{-}COOH + yNH_2 - (CH_2)_6 - COOH \longrightarrow}$$

$$\mathbf{\longrightarrow H[NH{-}(CH_2)_5{-}CO]_x{-}[NH{-}(CH_2)_6{-}CO{-}]_yOH + zH_2O}$$

образуется сополимер, в состав которого входят два различающихся звена.

Более распространены реакции *интербиполиконденсации* с участием трех мономеров. Функциональные группы двух из этих мономеров (называемых сомономерами) непосредственно между собой не реагируют, но способны

взаимодействовать с функциональными группами третьего мономера (называемого интермономером). Например, при реакции гексаметилендиола и этиленгликоля с хлорангидридом терефталевой кислоты;

$$\mathbf{HO{-}(CH_2)_6{-}OH + HO{-}(CH_2)_2{-}OH + ClCO{-}Ph{-}COCl \longrightarrow}$$

$$\mathbf{\longrightarrow H[O{-}(CH_2)_6{-}OC(O){-}Ph{-}(O)CO{-}(CH_2)_2{-}O{-}]H + HCl}$$

образуется чередующийся сополимер, в котором звенья интермономера строго чередуются со звеньями сомономеров.

III.ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

При поликонденсации, наряду с линейными макромолекулами, в качестве побочных продуктов образуются циклические низкомолекулярные соединения. В термодинамике поликонденсации рассматривают два типа равновесий:

I) между линейными продуктами конденсации и низкомолекулярным веществом, выделяющимся в результате реакции, характеризуемое константой равновесия *K*:

$$\mathbf{a(-R-)_x a + b(-R-)_y b \xleftrightarrow{K} a(-R-)_{x+y} b + ab}$$

2) между линейными и циклическими продуктами поликонденсации, соотношение между которыми определяется константой равновесия *K'*:

$$\mathbf{a(-R-)_x b \xleftrightarrow{K'} (-R-)_x + ab}$$

Величина *K'* зависит от разности термодинамических потенциалов линейных и циклических продуктов:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = -RT \ln K'$$

где ΔG^o, ΔH^o и ΔS^o — разности стандартных величин термодинамического потенциала, энтальпии и энтропии поликонденсации в расчете на осново-моль.

Для образования каждого из возможных циклических продуктов характерна своя константа равновесия *K'*, величина которой в первом приближении обратно пропорциональна концентрации мономера. Циклизация — мономолекулярная реакция, а линейная поликонденсация — бимолекулярна. Поэтому *при разбавлении системы относительное содержание циклических соединении возрастает*, и при достаточно малых концентрациях основным продуктом поликонденсации должны быть циклы (правило разбавления Циглера). Напротив, *увеличение концентрации мономера благоприятствует образованию линейного продукта*.

Как известно, наименьшей напряженностью (т.е. ΔH^o раскрытия цикла максимальна) обладают 5-ти и 6-ти членные циклы, а также циклы с числом атомов

более 20. Для большинства систем ΔS^o отрицательна и возрастает с увеличением числа атомов в цикле. Поэтому при повышении температуры поликонденсации выход циклических продуктов, как правило, возрастает. Наибольшей термодинамической устойчивостью (ΔG^o раскрытия максимальна и положительна) обладают 5-ти и 6-ти членные циклы. ΔG^o раскрытия других циклов отрицательна, поэтому в качестве главного продукта поликонденсации прочих бифункциональных соединений получается линейный полимер.

Для соединений с числом атомов более 20 вероятность циклизации определяется отношением вероятностей соударений концевых функциональных групп одной и той же макромолекулы и соударений концевых групп, принадлежащих разным макромолекулам. Вероятность образования больших циклов очень мала и убывает с увеличением размера цикла.

Обратимся теперь к равновесию между исходными низкомолекулярными веществами и продуктами линейной поликонденсации. В зависимости от абсолютного значения константы равновесия *К* различают *обратимую (равновесную) и необратимую (неравновесную) поликонденсацию*. Если в условиях реакции степень превращения и молекулярная масса получаемых полимеров определяется равновесными концентрациями реагентов и продуктов реакции, то такая поликонденсация называется *равновесной или обратимой*. Обычно это характерно для процессов с $K=10\div100$. Например, при полиэтерификации пентаметиленгликоля и адипиновой кислоты К=6, а при полиамидировании ω-аминоундекановой кислоты К=8.9. Если же $K>10^3$, то степень превращения функциональных групп и молекулярная масса получаемого полимера определяются не термодинамическими, а кинетическими факторами, такую поликонденсацию называют *неравновесной или необратимой*. Так, при поликонденсации диаминов с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот $K>>10^{15}$.

В случае обратимой поликонденсации равновесие между продуктами конденсации и выделяющимися низкомолекулярными соединениями достигается уже при сравнительно небольших степенях превращения. Поэтому для получения полимера высокой молекулярной массы в этом случае из системы необходимо постоянно удалять образующийся низкомолекулярный продукт. Напротив, при необратимой поликонденсации реакции, обратные росту, практически не существенны.

IV. КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Обычно при рассмотрении механизма поликонденсации принимают в согласии с экспериментом, что реакционная способность функциональных групп не зависит от длины молекулярной цепи, которой она принадлежит и от вязкости реакционной среды, которая сильно возрастает при поликонденсации (принцип Флори). Принятие этих допущений позволяет при рассмотрении кинетики пользоваться единой константой скорости реакции конденсации и концентрациями функциональных групп.

1. Линейная поликонденсация. Скорость линейной поликонденсации измеряется скоростью изменения концентрации одной из расходуемых в реакции функциональных групп ($C_а$ или $C_в$):

$$-\frac{d[C_а]}{dt} = -\frac{d[C_в]}{dt} = k'[C_{кат}][C_а][C_в] \qquad (33)$$

где k' — константа скорости. $[C_{кат}]$ — концентрация катализатора, которую принимают постоянной в течение всего процесса. Если $[C_а]=[C_в]=[C]$, то:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^2 \qquad (33а)$$

где $k=k'[C_{кат}]$. Катализаторами поликонденсации служат те же соединения, которые катализируют аналогичные реакции монофункциональных веществ. Например, в качестве катализаторов полиэтерификации используют минеральные кислоты, сульфокислоты, кислые соли и т.д.

После интегрирования уравнения (33) получим:

$$kt[C_0] = \frac{q}{1-q} \qquad (34)$$

где $q = \dfrac{[C_0]-[C]}{[C_0]}$ — глубина превращения. $[C_0]$ и $[C]$ — начальная и текущая концентрации функциональных групп, соответственно.

Уравнение (34) справедливо для неравновесных процессов и для начальной стадии равновесных процессов, когда можно пренебречь скоростью обратной реакции. Кинетические характеристики этих процессов сильно различаются. Равновесные процессы характеризуются малыми скоростями (k~$10^{-3}\div10^{-5}$ л/моль·с) и сравнительно высокими значениями энергии активации (85÷170 кДж/моль); они могут быть экзо- и эндотермическими. Для большинства случаев неравновесной поликонденсации характерны высокие скорости (k достигает 10^5 л/моль·с) и низкие значения энергии активации (8÷40 кДж/моль); эти процессы, как правило, сильно экзотермичны.

Средняя степень полимеризации образующегося полимера $\bar{P}_n$ в отсутствии реакций обратной росту выражается в виде:

$$\bar{P}_n = \frac{[C_0]}{[C]} = \frac{1}{1-q} = 1 + k[C_0]t \qquad (35)$$

В соответствии с этим определением величина $\bar{P}_n$ для поликонденсационных процессов учитывает вклад всех *n*-меров, включая вклад молекул мономеров, присутствующих в реакционной среде. (Напомним, что для полимеризационных процессов эта величина характеризует только молекулы полимера без учета вклада молекул мономера). Как видно из уравнения (35) $\bar{P}_n$ линейно возрастает во времени реакции, эксперимент (рис. 7) хорошо подтверждает этот результат.

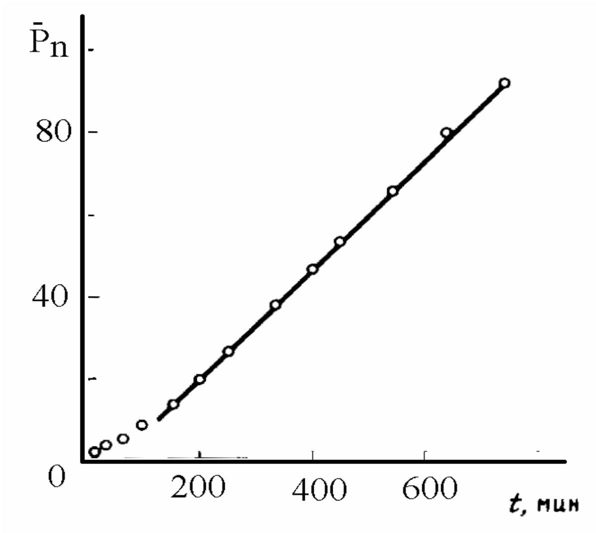


Рис. 7. Зависимость среднечисловой степени полимеризации от времени реакции при поликонденсации адипиновой кислоты и этиленгликоля при 109^0C, [*п*-$CH_3C_6H_4SOOH$] = 0,4 моль%.

Из уравнения (35) следует, что высокомолекулярные продукты могут быть получены только при степенях превращения близких к 1 ($q>0.95$). При меньших степенях превращения образуются лишь олигомерные вещества (в отличие от цепной полимеризации, когда высокомолекулярные продукты могут образоваться уже при самых малых степенях превращения).

В соответствии с уравнением (35) при линейной поликонденсации предельное значение степени полимеризации должно теоретически бесконечно увеличиваться с ростом q. Однако практически достичь степени полимеризации, превышающей 10^3 очень трудно. Одна из причин этого — трудность достижения строгой стехиометрии реагирующих функциональных групп из-за протекания побочных реакций. Если стехиометрия не соблюдается так, что, например $[C_a]<[C_в]$, то значение среднечисловой степени полимеризации выражается уравнением:

$$\overline{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rq} \tag{36}$$

где $r = \dfrac{[C_a]}{[C_в]} < 1$ – отношение исходных концентраций функциональных групп. Зависимость предельного значения степени полимеризации от r, которое может быть достигнуто при $q = 1$, т.е. после исчерпания всех функциональных групп, присутствовавших в исходной реакционной смеси в недостатке, представлена на рис. 8. Видно, что для получения продуктов высокой молекулярной массы состав смеси должен быть весьма близок к стехиометрическому, например, для r = 0.82 $\overline{P}_n = 10$, для r = 0.98 $\overline{P}_n = 100$, а $\overline{P}_n = 1000$ достигается только при q = 0,998.

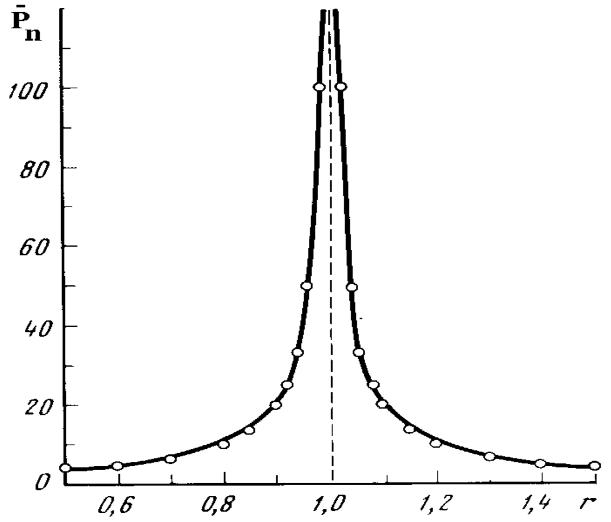


Рис. 8. Влияние стехиометрического соотношения бифункциональных реагентов на степень полимеризации $\overline{P}_n$ при поликонденсации.

Причиной понижения $\overline{P}_n$ может быть, в частности, присутствие монофункциональных веществ, присоединение которых к концу растущей цепи приводит к образованию нереакционноспособных концов. Монофункциональные соединения могут образовываться в реакционной системе в результате побочных реакций, например, декарбоксилирования карбоксильных групп при повышенных температурах. В некоторых случаях небольшие количества монофункциональных соединений специально вводят в реакционную смесь для регулирования молекулярной массы образующихся полимеров. Такие добавки называют стабилизаторами молекулярных масс. Зависимость $\overline{P}_n$ от степени превращения при поликонденсации в присутствии монофункциональных соединений также выражается уравнением (36), где $r = \dfrac{[C_a]}{([C_a]+[C_x])}$, а $[C_x]$ — концентрация монофункциональной добавки.

Другой причиной ограничения растущих цепей при поликонденсации являются реакции циклизации. В отличие от линейной конденсации при циклизации реагируют функциональные группы одной и той же молекулы, приводящие к образованию циклов, не способных к дальнейшему росту цепей.

Основными факторами ограничения молекулярной массы при линейной равновесной поликонденсации являются обратимость основной реакции, а также деструкция образовавшихся макромолекул в результате их побочных реакций с низкомолекулярными веществами.

В отсутствии побочных реакций предельно достижимая степень полимеризации при равновесной поликонденсации определяется термодинамическими факторами и может быть выражена уравнением:

$$\overline{P}_n \cong \sqrt{\frac{K}{\nu}} \qquad (37)$$

где K — константа поликонденсационного равновесия, ν — молярная доля низкомолекулярного продукта реакции сосуществующего в системе в равновесии с полимерным продуктом.

Из уравнений (36) и (37) следует что, для достижения достаточно высоких значений молекулярной массы при обратимой поликонденсации необходимо тщательно удалять низкомолекулярный продукт реакции. Так, для получения сложных полиэфиров с $\overline{P}_n \geq 100$ (К=4.9 при 280°С) содержание воды в реакционной системе в конце реакции не должно превышать несколько тысячных долей процента. Однако на практике при равновесной поликонденсации степень полимеризации обычно не достигает предельных значений, определяемых константами поликонденсационного равновесия, из-за конкуренции реакций роста макромолекул с параллельно протекающими побочными процессами, приводящими к дезактивации функциональных групп. В большинстве случаев молекулярная масса поликонденсационных полимеров определяется не термодинамическими, а кинетическими факторами и стехиометрией состава мономерной смеси.

Как обратимая, так и необратимая поликонденсация приводит к получению неоднородных по молекулярной массе продуктов. Статистический вывод функции распределения в предположении выполнения принципа равной реакционной способности функциональных групп (принципа Флори) приводит к "наиболее вероятному распределению", выражаемому формулами:

$$N_x = q^{x-1}(1-q) \qquad (38\ а)$$

$$W_x = xq^{x-1}(1-q)^2 \qquad (38\ б)$$

где N_x — численная, а W_x — весовая доля фракции со степенью полимеризации x, q — степень завершенности реакции, равная отношению числа прореагировавших функциональных групп к их начальному числу. Напомним, что распределение того же типа получается при радикальной полимеризации в случае обрыва цепи по механизму диспропорционирования и передачи цепи.

Теоретические кривые числовой и весовой функций распределения по молекулярным массам при разных значениях q приведены на рис. 9.

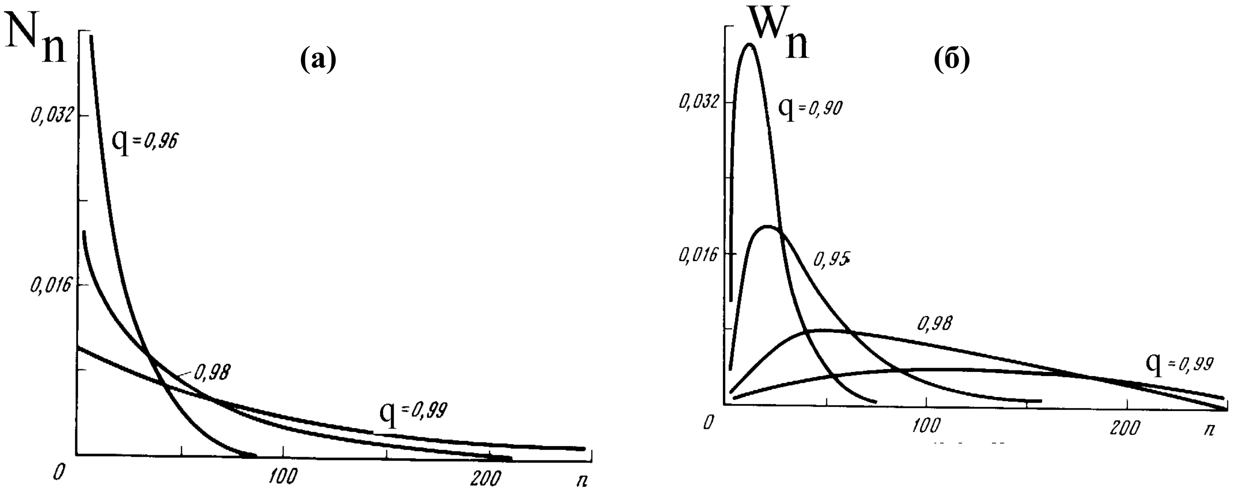


Рис. 9. Числовая (а) и весовая (б) функции ММР продуктов поликонденсации при различных степенях превращения.

Рассмотренные выше кинетические закономерности линейной поликонденсации выполняются при соблюдении принципа Флори. На самом деле во многих системах наблюдаются отклонения от принципа равной реакционной способности функциональных групп, чаще всего связанные с "эффектом соседа" (подробнее смотри раздел "Химические свойства полимеров"). Так, в мономерах ароматического ряда (например, хлорангидрида терефталевой кислоты) превращение первой функциональной группы обуславливает изменение реакционной способности оставшейся функциональной группы. Кинетические закономерности таких процессов более сложны.

2. Совместная поликонденсация. Состав поликонденсационных сополимеров и распределение звеньев в макромолекулах могут меняться по ходу процесса в результате неэквивалентности количеств взятых сомономеров либо их различной

реакционной способности. Если сомономеры взяты в эквивалентных количествах, то состав сополимеров, образующихся при обратимой или необратимой сополиконденсации при невысоких степенях превращения по интермономеру, обогащен более реакционноспособным сомономером. По мере протекания реакции доля менее активного сомономера в сополимере возрастает и при полном исчерпании мономеров состав полученного сополимера соответствует составу исходной мономерной смеси (без низкомолекулярного продукта, если он выделяется в результате сополиконденсации). При обратимой сополиконденсации реакции обмена между макромолекулами полученными на разных стадиях превращения, обычно приводят к перераспределению звеньев сомономеров и, в конечном итоге, возможно образование полностью статистических сополимеров.

3.Трехмерная поликонденсация. При поликонденсации мономеров, содержащих более двух реакционноспособных функциональных групп, образуются разветвленные и сшитые (сетчатые) полимеры. Характерным признаком трехмерной поликонденсации является гелеобразование, которое наблюдается при определенной степени превращения, зависящей от условий реакции. Полимерный гель нерастворим, поскольку он представляет собой химически связанную сетчатую структуру макроскопических размеров. Кроме геля в реакционной среде существует растворимая золь-фракция. После достижения гель-точки количество золь-фракции быстро убывает за счет присоединения линейных макромолекул к сетчатой структуре. Физическое состояние реакционной массы при этом резко изменяется. При приближении к гель-точке вязкость системы резко возрастает, в гель-точке реакционная масса теряет текучесть и приобретает эластичность, а при завершении реакции переходит в твердый и неплавкий материал.

Кинетическим условием образования геля является обращение в бесконечность средневесовой молекулярной массы системы, среднечисловая молекулярная масса при этом невелика, поскольку в реакционной среде к гель-точке остается много непрореагировавших молекул. При выполнении принципа равной реакционной способности функциональных групп зависимости $\bar{P}_n$ и $\bar{P}_w$ от степени завершения реакции (до гель-точки) описываются следующими соотношениями:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-\frac{fq}{2}} \qquad (39\ а)$$

$$\overline{P}_w = \frac{1+q}{[1-(f-1)q]} \qquad (39\ б)$$

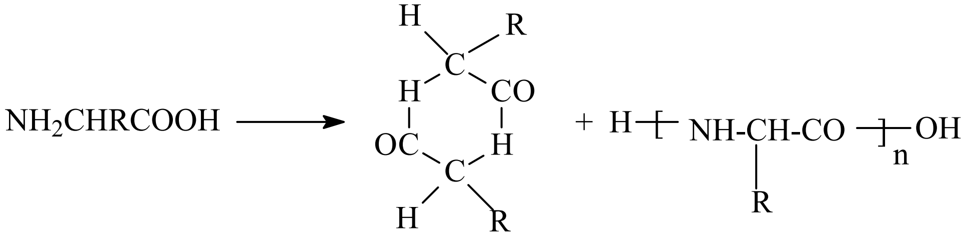
где f — функциональность мономеров, присутствующих в реакционной среде. Так, при $f=2$ (случай линейной поликонденсации) уравнение (39 а) переходит в уравнение (35), и $\overline{P}_w$ теоретически обращается в бесконечность только при $q \to 1$.

Критическая конверсия гелеобразования при поликонденсации мономеров с функциональностью $f>2$ находим из уравнения (39 б) при $\overline{P}_w \to \infty$, т.е. при $q_{кр}=\frac{1}{f-1}$. При $f=3$, $q_{кр}=0.5$ при этом $\overline{P}_n$ в соответствие с (37 а) составляет 4.

Экспериментально определяемая конверсия гелеобразования может отличаться от рассчитаной гель-точки вследствие невыполнения принципа Флори, а также возможности образования циклов.

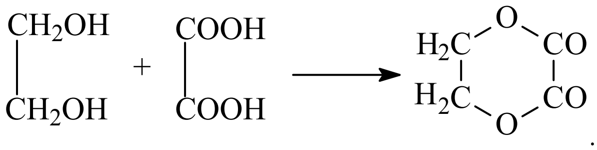
V. Побочные реакции при поликонденсации

К числу побочных реакций при получении полимеров методами поликонденсации в первую очередь следует отнести реакции циклизации, рассмотренные выше. Поэтому мономеры следует выбирать с таким расчетом, чтобы исключить возможность внутримолекулярной конденсации, приводящей к образованию значительных количеств устойчивых циклических продуктов. Это можно достичь применением исходных компонентов, у которых реакционные группы отделены друг от друга таким числом углеродных атомов, при котором в реакционной системе невозможно образование пяти- и шестичленных циклов. Эти требования хорошо иллюстрируются на примере аминокислот. В ряду аминокислот α-аминокислоты при нагревании дают наряду с низкомолекулярными пептидами дикетопиперазаны:



β-Аминокислоты при нагревании претерпевают внутримолекулярную реакцию с отщеплением аммиака и образованием ненасыщенных производных; γ- и δ-аминокислоты образуют устойчивые пяти- и шестичленные лактамы и в обычных условиях не образуют полимеров, и только ε-аминокислоты (ε-аминокапроновая

кислота) образуют и лактам и линейный полимер. Высшие ω-аминокислоты, например, 9-аминононановая и 11-аминоундекановая, по существу образуют только полимеры. О преимущественном образовании циклов по сравнению с высокомолекулярными соединениями необходимо помнить также при получении конденсатов из двух компонентов, например, при конденсации дикарбоновой кислоты с гликолем или диамином. Так, этиленгликоль и щавелевая кислота дают циклический этиленоксалат:



Поскольку поликонденсационный процесс обычно проводится при повышенных температурах, то, естественно, возможны побочные реакции, например, окислительная и термическая деструкция исходных соединений и полимера. При термической деструкции исходных соединений разрушаются, в основном, функциональные группы и образуются нереакционноспособные или монофункциональные соединения, что, в конечном счете, приводит к падению молекулярного веса продуктов поликонденсации. Так, в случае дикарбоновых кислот возможно их частичное или полное декарбоксилирование, превращение в циклические кетоны и т.д. Побочные реакции могут быть также причиной образования разветвленных макромолекул.

Наряду с этим при поликонденсации обычно протекают обменные реакции между исходными веществами и макромолекулами, а также между самими макромолекулами, приводящие к деструкции образовавшихся макромолекул. Например, при полиамидировании возможны следующие реакции:

- ацидолиз

$$\sim NH{-}CO{-}R_1{-}CO{-}NH{-}R_2{-}CO\sim + RCOOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sim NH{-}CO{-}R_1{-}COOH + R{-}CO{-}NH{-}R_2{-}CO\sim$$

- аминолиз

$$\sim NH{-}R_1{-}NH{-}CO{-}R_2{-}CO\sim + RNH_2 \longrightarrow \sim NH{-}R_1{-}NH_2 + R{-}NH{-}CO{-}R_2{-}CO\sim$$

- межцепной обмен

$$\sim NH{-}R_1{-}NH{-}CO{-}R_1{-}CO\sim + \sim NH{-}CO{-}R_2{-}CO{-}NH{-}R_2{-}NH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{r} \sim NH{-}R_1{-}NH \\ | \\ \sim NH{-}CO{-}R_2{-}CO \end{array} + \begin{array}{l} CO{-}R_2{-}CO\sim \\ | \\ NH{-}R_1{-}NH\sim \end{array}$$

VI. СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

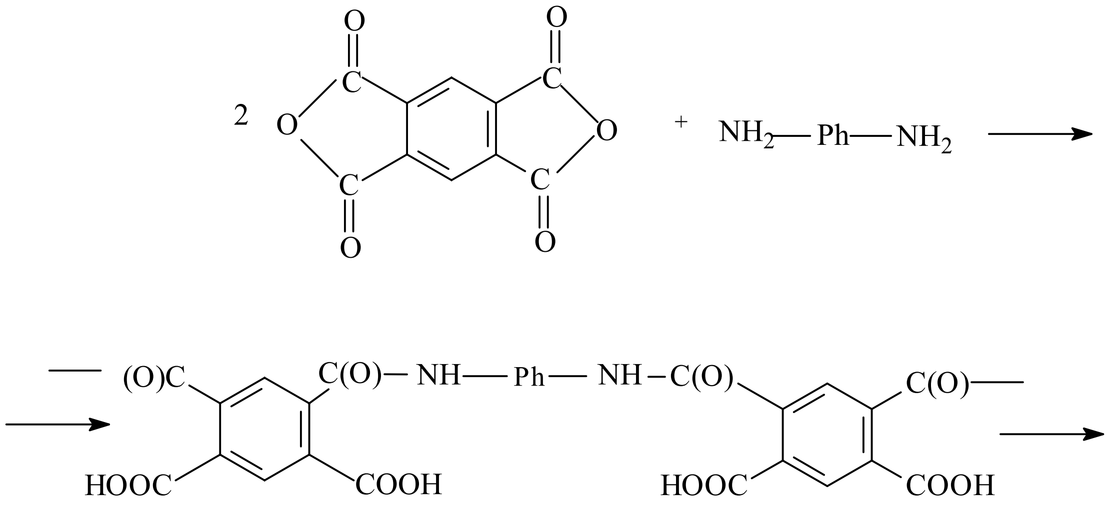
Линейную поликонденсацию проводят в расплаве, в растворе, на границе раздела фаз ("межфазная поликонденсация"), а также в твердом состоянии. Поликонденсацию в расплаве обычно проводят при 200-280°С в атмосфере инертного газа. На конечной стадии в реакторе создают высокий вакуум, что позволяет достичь наиболее полного удаления выделяющихся в реакции низкомолекулярных соединений. Поликонденсация в расплаве — основной промышленный метод линейной поликонденсации. Его достоинством служит возможность получения высокомолекулярного полимера с достаточно высокой скоростью и в отсутствие растворителя; недостатком — необходимость получения расплава полимера, что затруднительно или невозможно для высокоплавких полимеров. Поликонденсацию в расплаве применяют для получения полиамидов, полиэфиров и др.

При поликонденсации в растворе отпадает необходимость получать расплав полимера. Однако меньшие скорости реакций, большая вероятность образования циклических продуктов и трудность удаления низкомолекулярных продуктов реакции ограничивают применение этого метода. Обратимую поликонденсацию в растворе в промышленности используют редко. Напротив, необратимая поликонденсация в растворе находит в последние годы все более широкое применение в промышленных процессах.

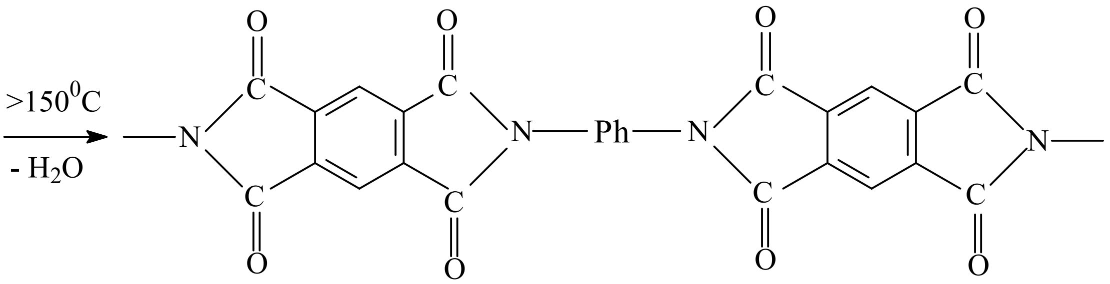
Разновидностью подиконденсации в растворе следует считать межфазную необратимую поликонденсацию, при которой полимер образуется на границе раздела двух несмешивающихся жидких фаз. Например: 1) водного раствора гликоля или диамина и 2) раствора хлорангидрида двухосновных кислот в органических растворителях. Взаимодействие мономера происходит быстро при низких температурах и практически необратимо; кроме того, выделяющийся хлористый водород сразу же поглощается водной фазой. Подача компонентов в зону реакции регулируется скоростью их диффузии к границе раздела фаз, поэтому отпадает необходимость соблюдения стехиометрического соотношения исходных компонентов. При поликонденсации на границе раздела фаз образуются полимеры высокого молекулярного веса. Другим преимуществом метода является возможность получения высокоплавких полимеров. Этим методом получены полиэфиры, полиамиды, полиуретаны, полимочевины и др. Применяя межфазную поликонденсацию, можно совместить получение полимера и производство из него изделий: волокон, пленок. К

числу недостатков метода относится невысокая чистота и неоднородность получаемых полимеров.

Трехмерная поликонденсация. Методы поликонденсации в этом случае определяются тем, что конечный продукт реакции не поддается никакой переработке, кроме механической. На первой стадии реакции получают высокомолекулярные плавкие линейные продукты, которые затем сшивают с получением трехмерного нерастворимого полимера. Вторую стадию обычно совмещают с изготовлением изделий или покрытий. Примером может служить получение полипиромелитимида из пиромелитового диангидрида и *п*-фенилендиамина; на первой стадии получают растворимые высокомолекулярные полиамидокислоты:



Перед второй стадией из плавкой и растворимой полиамидокислоты формуют изделия в виде пленок, покрытий, волокон, на которых затем проводят вторую стадию – имидизации в твердой фазе при температурах выше 150:



Температура разложения получаемого полиимида выше 400^0С.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В.В. Киреев "Высокомолекулярные соединения", М. "Высшая школа", 1992.
2. Дж. Оудиан "Основы химиии полимеров", М. "Мир", 1974.
3. Ю.Д. Семчиков, С.Ф.Жильцов, В.Н.Кашаева "Введение в химию полимеров", М. "Высшая школа", 1988.
4. В.Р.Говарикер, Н.В.Висванатхан, Дж.Шридхар, "Полимеры", М. "Наука", 1990.
5. А.М. Шур "Высокомолекулярные соединения", М. "Высшая школа", 1981.